

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour obtenir le grade

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY
(Mention Sciences)

par

Joël C U N Y

Première Thèse: SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DE QUELQUES
POLYHYDRAZIDES.

Deuxième Thèse: Propositions données par la Faculté:
" LA FILTRATION SUR GEL "

Soutenues publiquement le 26 Mars 1969 , devant la Commission
d'Examen.

MEMBRES DU JURY:

Président : Mr. J. NEEL

Examineurs: MM. M. JOZEFONVICZ
R. MARTIN



ANNEE SCOLAIRE 1968/69

DOYEN : M.AUBRY

ASSEESSEUR: M.GAY

Doyens honoraires: MM.CORNUBERT - ROUBAULT.

Professeurs honoraires: MM.RAYBAUD-LAFFITTE-LERAY-JOLY-LAPORTE-EICHBORN-CAPELLE-GODEMENT-DUBREUIL-L.SCHWARTZ-DIEUDONNE-DE MALLEMAN-LONGCHAMBON-LETORT-DODE-GAUTHIER-GOUDET-OLMER-CORNUBERT-CHAPELLE-GUERIN-WAHL.

Maîtres de Conférences honoraires: MM.LIENHART-PIERRET-Mle MATHIEU.

PROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie
VEILLET	Biologie Animale
BARRIOL	Chimie Théorique
BIZETTE	Physique
GUILLIEN	Electronique
LEGRAS	Mécanique Rationnelle
BOLFA	Minéralogie
NICLAUSE	Chimie
FAIVRE	Physique Appliquée
AUBRY	Chimie Minérale
COPPENS	Radiogéologie
DUVAL	Chimie
FRUHLING	Physique
HILLY	Géologie
LE GOFF	Génie Chimique
SUHNER	Physique Expérimentale
CHAPON	Chimie Biologique
HEROLD	Chimie Minérale Industrielle
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière
MALAPRADE	Chimie
* MANGENOT	Botanique
GAYET	Physiologie
HADNI	Physique
* BASTICK	Chimie
DUCHAUFOR	Pédologie
GARNIER	Agronomie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551919_0020

MM. NEEL	Chimie Organique Industrielle
BERNARD	Géologie Appliquée
*CHAMPIER	Physique
*GAY	Chimie Biologique
STEPHAN	Zoologie
*CONDE	Zoologie
*WERNER	Botanique
EYMARD	Calcul Différentiel γ Intégral
LEVISALLES	Chimie Organique
FELDEN	Physique
*GOSSE	Mécanique Physique
*DAVOINE	Physique(ENSMIN)
HORN	Physique(1 ^o Cycle)
*ROCCI	Géologie
*Mme LUMER	Mathématiques
N...	Chimie Biologique
N...	Mécanique Appliquée
N...	Chimie Physique
N...	Analyse Supérieure
N...	Méthodes Mathématiques de la Physique
N...	Mécanique Rationnelle

(*) professeur titulaire à titre personnel.

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BASTICK	Chimie P.C.EPINAL
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie Animale
MARI	Chimie (ISIN)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du Solide
FLECHON	Physique P.C.
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.
MM. VIGNES	Métallurgie
BALESDENT	Thermodynamique, chimie appliquée(ENSIC)
BLAZY	Minéralogie Appliquée(ENSG)
JANOT	Physique P.C.EPINAL
JACQUIN	Pédologie et chimie agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie appliquée(ENSA)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique Expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-Chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
VILLERMAUX	Génie Chimique

MM.METCHE	Biochimie appliquée(brasserie)
PAIR	Mathématiques appliquées
BAUMANN	Physique(1 ^o Cycle)
DURAND	Physique
GRANGE	Physique(ISIN)
DEPAIX	Probabilités et statistiques
BAVEREZ	Chimie(ENSIC)

N...	Mécanique des fluides(ISIN)
N...	Mécanique(ISIN)
N...	Mathématiques
N...	Mathématiques P.C.
N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Physiologie animale
N...	Mathématiques M.P.
N...	Exploitation minière(ENSMIN)

A Monsieur J. NÉEL
Professeur à la Faculté des Sciences de NANCY

En témoignage de ma profonde gratitude.

A MA FEMME,

A MON FILS .

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Industrielle de la Faculté des Sciences de l'Université de NANCY. Il fait partie d'un ensemble de recherches entreprises dans le cadre de l'Action Concertée "Polymères Thermostables" à l'ins-tigation du Comité de Chimie Macromoléculaire de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

Je prie Monsieur le Professeur J.NEEL de trouver ici l'ex-pression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour ses nombreux conseils et les facilités de travail qui m'ont été accordées. Je le remercie vivement d'avoir bien voulu présider mon Jury.

Je suis très sensible à l'intérêt qu'ont accordé à mon tra-vail Monsieur le Professeur M.JOZEFONVICZ et Monsieur le Pro-fesseur R.MARTIN et les en remercie sincèrement.

J'adresse à Madame G.ROQUES qui m'a guidé dans mes travaux et m'a apporté, sur le plan scientifique, une aide efficace, ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements.

Je ne saurais oublier ici Monsieur P.LOCHON et Madame J. JOZEFONVICZ dont les suggestions au cours de nombreuses discus-sions ont orienté et facilité mes recherches.

Mes collègues de laboratoire, pour l'excellente camaraderie qu'ils m'ont témoignée, ont droit à toute ma sympathie.

Je remercie également les collaborateurs techniques du Ser-vice et de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et en particulier, Madame Th.GEOFFROY, Monsieur G.DELAVEAU ainsi que Mme HOFFNUNG qui s'est chargée de la dactylographie de mon manuscrit.

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DE QUELQUES POLYHYDRAZIDES

Table des Matières

	Pages
- INTRODUCTION	1 à 5
- <u>Chap. I</u> - PREPARATION DES REACTIFS	6 à 12
1 - Dihydrazides	6
2 - Chlorures d'acide	7
3 - Dérivés du diphényloxadiazole-(1,3,4).....	8
4 - Composés modèles contenant un ou plusieurs cycles oxadiazoles-1,3,4	10
- <u>Chap. II</u> - POLYCONDENSATION DES DIHYDRAZIDES ET DES CHLORURES DE DIACIDE AROMATIQUES	13 à 21
1 - Rappel des travaux antérieurs.....	13
2 - Résultats expérimentaux.....	14
3 - Etude de l'influence de la nature du solvant de polycondensation	19
- <u>Chap. III</u> - CARACTERISATION DES POLYCONDENSATS	22 à 40
1 - Solubilité des polyhydrazides	22
2 - Cyclodeshydratation des polyhydrazides	28
3 - Spectres d'absorption Infra-rouge des poly- hydrazides	29
4 - Caractérisation des cycles oxadiazoles-1,3,4 par spectrométrie infra-rouge.	34
- <u>Chap. IV</u> - COMPORTEMENT DES POLYHYDRAZIDES A HAUTE TEMPERATURE.	41 à 52
- Conditions expérimentales des essais.....	41
- Résultats expérimentaux.....	43
- Commentaire des résultats.....	45
- CONCLUSION	53 à 56

BIBLIOGRAPHIE	57
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	58 à 63
I - Préparation des monomères	58
II- Réaction de polycondensation en solution à basse température	62
III-Examens Spectrophotométriques	
IV - Etude des solubilités	62
V - Essais de filage et de films	62

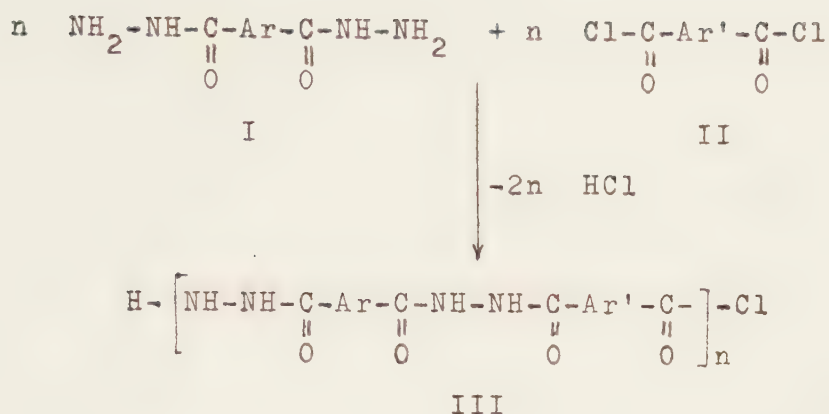
INTRODUCTION

On sait aujourd'hui qu'il est possible de préparer des composés macromoléculaires organiques doués d'une stabilité thermique élevée en liant, dans un même enchaînement, des motifs aromatiques ou hétérocycliques résonnants par des articulations constituées par des groupements difficilement homolysables (éther oxyde, sulfone, amide...). Les caractéristiques de ces matériaux (température de fusion, résistance à la dégradation) peuvent être encore améliorées en réalisant une structure bicaténaire formée par la juxtaposition de cycles accolés les uns aux autres par un côté commun. Les produits ainsi obtenus sont alors généralement infusibles mais, corrélativement, leur insolubilité dans tous les milieux rend leur mise en forme particulièrement difficile. Pratiquement, on remédie à cet inconvénient en procédant par polyhétérocyclocondensation. Cette méthode consiste à opérer en deux étapes. Dans une première phase, on polycondense partiellement en une structure linéaire un dérivé tétrafonctionnel aromatique avec un réactif complémentaire également polyfonctionnel. Le prépolycondensat ainsi formé demeure soluble ce qui en permet l'application sous forme d'un vernis. Ce dernier peut être ultérieurement traité thermiquement de façon à achever la cyclisation ce qui conduit à une pellicule protectrice douée de la stabilité thermique recherchée.

Si un tel procédé donne des résultats relativement satisfaisants lorsqu'il s'agit de préparer des vernis ou des masses plastiques (stratifiés), il est moins bien adapté pour obtenir des films ou des fibres. En effet, dans ce cas, la stabilité thermique est loin d'être la seule exigence à satisfaire avant de sélectionner une variété déterminée de polymère. On doit également s'attacher à maintenir d'une part de bonnes propriétés mécaniques, et d'autre part une solubilité notable dans un nombre limité de solvants afin de permettre la préparation de collodions concentrés filmogènes ou filables. En l'absence de cette possibilité, il est nécessaire de réserver entre le point de fusion du polycondensat et sa limite de décomposition commençante, un intervalle de température suffisamment large pour qu'on puisse le mettre en forme par fusion sans le dégrader de façon appréciable.

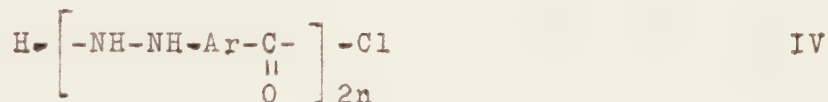
Les réactions de polyhétérocyclocondensation n'apportent généralement pas de solutions satisfaisantes à tous ces problèmes. En effet, elles sont difficiles à contrôler et elles s'accompagnent généralement de réticulations parasites qui rendent le matériau relativement fragile. En outre, elles provoquent souvent des retraits mécaniques qui sont gênants lorsque l'on veut maintenir les dimensions des échantillons traités.

Pour toutes ces raisons, il demeure intéressant de s'attacher à sélectionner, dans la catégorie des polycondensats linéaires classiques, les espèces douées non seulement d'une bonne stabilité thermique, mais également d'une solubilité élevée. Cette recherche nous a conduit à examiner le cas des polyhydrazides aromatiques qui peuvent être obtenus par réaction entre un dihydrazide I et un dichlorure d'acide II.



Cette condensation permet en effet d'élaborer des structures qui évoluent d'une façon pratiquement continue entre deux formules limites déterminées.

En associant des dérivés I et II contenant le même radical aromatique divalent -Ar-, on atteint une espèce macromoléculaire de périodicité plus courte IV.

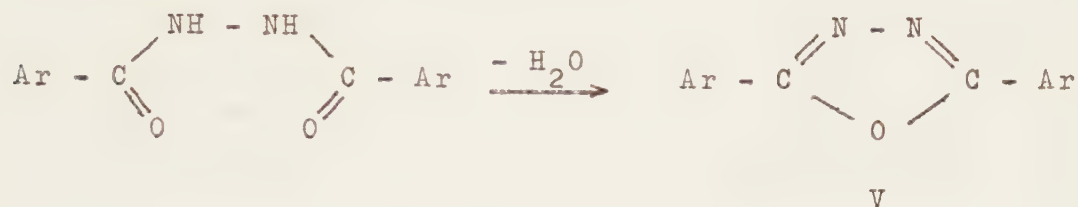


Des situations intermédiaires peuvent être réalisées en faisant réagir le dihydrazide I(Ar) avec un mélange contenant des proportions variables des dichlorures II(Ar) et II(Ar').

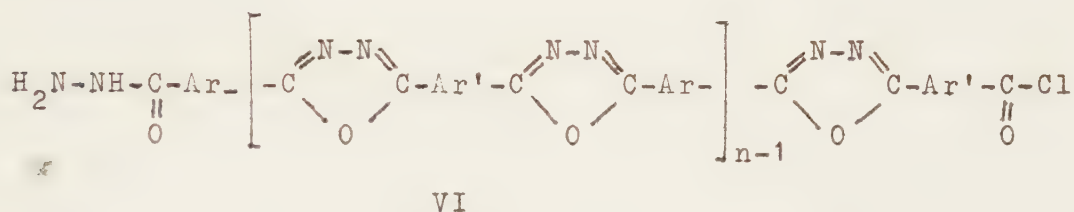
Ces modifications peuvent éventuellement être limitées à la symétrie des motifs ainsi introduits dans l'enchaînement en ayant recours à des monomères qui ne diffèrent que par les positions relatives méta ou para de leurs fonctions réactives.

Les polyhydrazides présentent en outre l'avantage de pouvoir être ultérieurement modifiés par cyclisation. On sait en effet qu'un hydrazide évolue, lorsqu'on le chauffe ou lorsqu'on

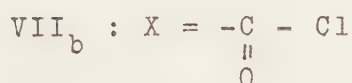
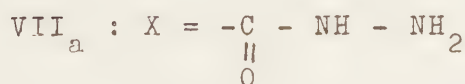
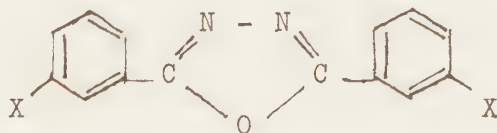
le soumet à l'action de certains agents chimiques, en formant un hétérocycle oxadiazole-(1,3,4).



On peut donc envisager une transformation de même nature sur un polycondensat du type III et conduisant à un polyoxadiazole de formule VI.



Une telle évolution devant entraîner une modification dimensionnelle importante du produit ainsi traité, nous nous sommes préoccupé de savoir dans quelle mesure on pouvait y remédier en utilisant en partie des monomères préalablement cyclisés; ceci nous a conduit à étudier la synthèse et l'incorporation de réactifs difonctionnels, dérivés disubstitués du diphenyloxadiazole-(1,3,4) (VII).



Enfin, nous avons tenu compte des indications données dans une publication antérieure de G.ROQUES et J.NEEL (¹) dans laquelle il est précisé que la solubilité des polycondensats aromatiques peut être accrue en substituant partiellement les atomes d'hydrogène des noyaux benzéniques par des halogènes, et nous avons donc préparé quelques dérivés chlorés et bromés des monomères que nous utilisions.

Le but des recherches qui font l'objet du présent rapport était d'étudier les différentes possibilités qui viennent d'être évoquées. Outre la synthèse de divers monomères et la détermination des conditions optimales de leur polycondensation, nous nous sommes attaché à caractériser, par des méthodes physico-chimiques, les réactifs et les polymères obtenus. Nous avons porté une attention toute particulière à en préciser la solubilité puisque c'est là une caractéristique importante du point de vue de l'application, et nous nous sommes efforcé, chaque fois que l'opération était possible, d'obtenir des échantillons sous forme de films de façon à pouvoir apprécier, ne serait-ce que d'une façon approximative, leurs propriétés mécaniques. Enfin, nous avons examiné, par la méthode thermogravimétrique classique, le comportement de ces nouveaux matériaux lorsqu'ils sont portés à haute température.

Le plan du mémoire qui va suivre correspond à cet ensemble de préoccupations.

I . Préparation des réactifs.

II. Polycondensation des dihydrazides et des dichlorures d'acide.

III. Caractérisation des polycondensats.

IV .Comportement des polyhydrazides à haute température.

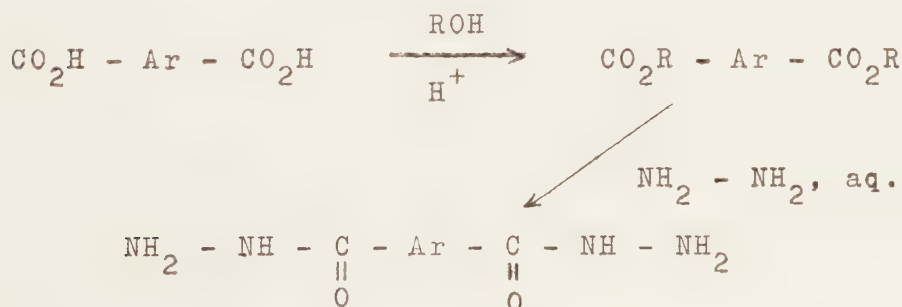
Chapitre I

PREPARATION DES REACTIFS

Nous avons préparé d'une part des dihydrazides et des dichlorures d'acides aromatiques destinés à être ultérieurement polycondensés, et d'autre part quelques composés modèles qui nous ont servi de références pour identifier par voie spectroscopique les fonctions caractéristiques contenues dans les enchaînements polymères obtenus.

1 - DIHYDRAZIDES

Les dihydrazides peuvent être synthétisés à partir des diacides correspondants en estérifiant ceux-ci par l'alcool méthylique ou l'éthanol et en traitant le diester intermédiaire, en solution alcoolique, par l'hydrate d'hydrazine. Le composé recherché est finalement purifié par cristallisation dans l'eau.



.../...

- Dihydrazide isophtalique I_A

Préparé par l'intermédiaire de l'ester méthylique ($F=65^{\circ}\text{C}$)
 $F = 227^{\circ}\text{C}$.

- Dihydrazide téréphtalique I_B

Par l'intermédiaire de l'ester méthylique ($F=142^{\circ}\text{C}$)
 $F = 300-310^{\circ}\text{C}$.

- Dihydrazide oxalique I_C

Par l'intermédiaire de l'ester méthylique ($F=50-52^{\circ}\text{C}$)
 $F = 243^{\circ}\text{C}$.

- Dihydrazide de l'acide 4,4' dicarboxylique du diphenyl éther. I_D

Le diacide lui-même est un produit commercial.
 Le dihydrazide est obtenu en passant par l'intermédiaire du diester méthylique ($F = 154-5^{\circ}\text{C}$)
 $F = 232-3^{\circ}\text{C}$

• Dihydrazide de l'acide 3,3' dicarboxylique du diphenyl oxadiazole-(1,3,4). I_E (Formule VII_a)

Ester éthylique : $F = 134-6^{\circ}\text{C}$

Dihydrazide : $F = 300^{\circ}\text{C}$

Détails de préparation donnés dans la section consacrée aux dérivés du diphenyloxadiazole-(1,3,4).

2 - CHLORURES D'ACIDE

Les chlorures des diacides aromatiques ont été synthétisés par un procédé analogue à celui qui se trouve décrit dans la publication antérieure de G. ROQUES et J. NEËL (¹). Dans la plupart des cas, il suffit de traiter le diacide par le chlorure de thionyle en présence de diméthylformamide. Après avoir éliminé l'excès de réactif chlorurant, on isole le composé recherché par distillation et on le purifie par recristallisation dans l'hexane. Les rendements sont voisins de 90 %.

Certains des dichlorures d'acide que nous avons ainsi obtenus sont les mêmes que ceux qui ont été utilisés par les auteurs précités pour préparer les polyamides correspondants.

- Chlorure de l'acide isophtalique II_A
E₇₆₀ = 276°C F = 43°C
- Chlorure de l'acide téréphtalique II_B
E₁₃ = 155°C F = 80-81°C
- Chlorure de l'acide 3-3' dicarboxylique du diphenyl oxadiazole-(1,3,4) II_E (Formule VII_b)
F = 172-74°C
- Chlorure de l'acide monochlorotéréphtalique II_F
E₁₀ = 144°C
- Chlorure de l'acide monobromotéréphtalique II_G
E₁₁ = 158°C
- Chlorure de l'acide dibromo-2,5 téréphtalique II_H
E₂ = 127°C F = 80-81°C

3 - DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLOXADIAZOLE-(1,3,4)

Pour des raisons que nous avons exposées dans la partie introductive, nous avons préparé des dérivés difonctionnels VII contenant déjà le cycle oxadiazole-(1,3,4) afin de pouvoir introduire celui-ci en proportion déterminée dans un polycondensat sans avoir besoin de procéder à une transformation thermique. Ces dérivés ont été obtenus en utilisant des méthodes analogues à celles qui sont décrites par J. PRESTON ⁽²⁾ et qui empruntent les voies indiquées sur la Figure 1.

Nous rapportons ci-dessous quelques constantes physiques caractéristiques des composés intermédiaires rencontrés au cours de ces synthèses.

- Ester monoéthylique de l'acide isophtalique

Par saponification incomplète de l'ester diéthylique par la potasse alcoolique.

Recristallisé dans le benzène $F = 132^{\circ}\text{C}$

- Chlorure de l'ester monoéthylique de l'acide isophtalique

Par action du chlorure de thionyle sur le précédent.

Rectifié sous pression réduite.

$E_6 = 134-5^{\circ}\text{C}$.

- Dicarbéthoxy-3,3' dibenzoylhydrazine

En traitant, en solution dans un mélange tétrahydrofuranneau, le chlorure d'acide précédent par le sulfate d'hydrazine. Le solide obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

$F = 184-6^{\circ}\text{C}$.

- Dicarbéthoxy-3,3' diphényloxadiazole-1,3,4

Par cyclisation du précédent sous l'action de l'oxychlorure de phosphore.

Recristallisé dans l'éthanol. $F = 134-6^{\circ}\text{C}$

- Dicarboxy-3,3' diphényloxadiazole-1,3,4

$F = 368-71^{\circ}\text{C}$

Le dihydrazide I_{E} et le dichlorure d'acide II_{E} correspondants sont obtenus par la méthode usuelle.

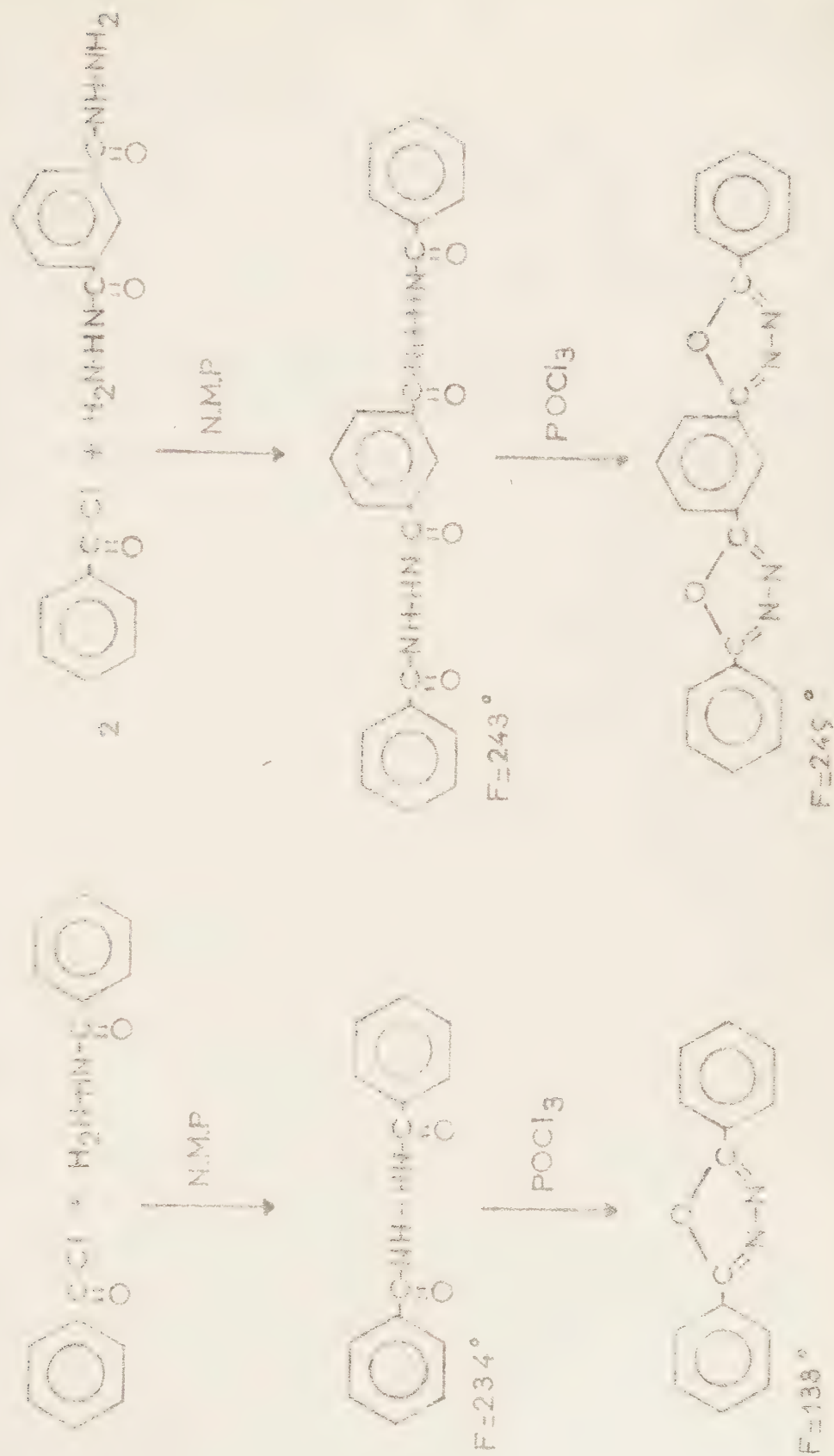
Dihydrazide : $F = 300^{\circ}\text{C}$

Dichlorure : $F = 172-4^{\circ}\text{C}$

4 - COMPOSÉS MODÈLES CONTENANT UN OU PLUSIEURS CYCLES
OXADIAZOLE-1,3,4.

Afin d'identifier, dans le spectre d'absorption des polymères, les bandes caractéristiques des structures oxadiazole-1,3,4, nous avons également synthétisé par condensation progressive, des composés modèles contenant un ou deux de ces hétérocycles (Figure 2).

Fig. 2 Composés modèles



Diphényloxadiazole-(1,3,4)

Par réaction entre le chlorure de benzoyle et l'hydrazide benzoïque, on obtient la dibenzoylhydrazine ($F = 234^{\circ}\text{C}$). Celle-ci est ensuite cyclisée, sous l'action de l'oxychlorure de phosphore en diphényloxadiazole-(1,3,4).
 $F = 138^{\circ}\text{C}$.

Bis-(phényl-1 oxadiazolyl)-1,3 benzène

On opère de la même façon en passant intermédiairement par le dibenzoyl-isophtaloylhydrazide ($F = 243^{\circ}\text{C}$). Le produit recherché fond à 249°C .

Chapitre II

POLYCONDENSATION DES DIHYDRAZIDES ET DES CHLORURES DE DIACIDES AROMATIQUES

1. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

Les premières expériences effectuées dans le but d'obtenir des polyhydrazides datent de 1945. Initialement elles consistaient à polycondenser en masse, à haute température, soit un dihydrazide seul (³), soit un mélange équimoléculaire d'un dérivé d'acide dicarboxylique et d'hydrazine (^{4,5}). Dans les deux cas, les produits qui résultaient d'une telle réaction avaient un faible poids moléculaire et leur structure était mal définie.

Des échantillons dignes d'intérêt ne furent préparés que plus tard par S.B.MAC FARLANE et A.L. MILLER (⁶) qui opérèrent en solution, à haute température (170-200 °C), dans des milieux peu volatils comme les xylénols ou le nitrobenzène. Toutefois, les produits ainsi obtenus étaient vraisemblablement réticulés ou chimiquement altérés, car les auteurs en question mentionnent l'insolubilité totale de ces composés dans tous les solvants y compris le diméthylsulfoxyde.

Ultérieurement P.W.MORGAN (⁷) ainsi que T.W. CAMPBELL et coll. (⁸) constatèrent que la réaction d'un dichlorure d'acide sur un dihydrazide se trouve facilitée lorsqu'elle est effectuée dans un milieu nucléophile. A.H.FRAZER et F.T.WALLENBERGER (⁹)

tirèrent le plus grand profit de cette observation en remarquant en outre que de tels solvants permettent d'opérer à température ordinaire sans qu'il en résulte un ralentissement notable de la polycondensation. Dans ces conditions, on obtient des polymères chimiquement réguliers qui demeurent de ce fait relativement solubles. De plus, il est possible d'augmenter cette solubilité en ajoutant, dans le milieu réactionnel, un peu de chlorure de lithium anhydre, ce qui est favorable à un accroissement du poids moléculaire.

Récemment, cette méthode qui est aujourd'hui désignée sous le nom de "procédé de polycondensation à basse température", a été appliquée avec succès dans quelques cas de polycondensation réputés difficiles et nous avons jugé utile de l'employer pour tenter de synthétiser des polyhydrazides entièrement aromatiques.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nos propres essais ont été effectués en associant les réactifs difonctionnels complémentaires qui se trouvent rassemblés sur les listes qui suivent:

<u>Dihydrazides des acides</u>		<u>Chlorures des acides</u>	
I _A	isophtalique	II _A	isophtalique
I _B	téréphtalique	II _B	téréphtalique
I _C	oxalique		
I _D	acide 4-4' dicarboxylique du diphényléther		
I _E	acide 3-3' dicarboxylique du diphényloxadiazole	II _E	acide 3-3' dicarboxylique du diphényloxadiazole
		II _F	monochlorotéréphtalique
		II _G	monobromotéréphtalique
		II _H	dibromo-2,5 téréphtalique

Tous ces monomères sont soigneusement purifiés et séchés, car c'est là une condition indispensable au succès des polycondensations. Nous avons opéré dans un solvant constitué par de la N-méthylpyrrolidone contenant 5 % en poids de chlorure de lithium anhydre. Le dihydrazide est dissous dans ce milieu (0,01 Mole pour 100 ml), et la solution est versée dans un réacteur maintenu sous atmosphère d'azote. La température est abaissée à 0°C et on introduit alors, par petites portions et en agitant vigoureusement, une quantité équimoléculaire du dichlorure d'acide pris à l'état solide. Ce réactif se dissout et l'on obtient ainsi un milieu homogène que l'on maintient sous agitation pendant une douzaine d'heures. L'ensemble est alors ramené à température ambiante et le polyhydrazide formé, qui demeure généralement en solution, est finalement précipité par addition d'eau. Il est isolé par filtration, lavé à l'eau bouillante, rincé à l'alcool et séché dans une étuve à vide. L'échantillon ainsi obtenu est caractérisé par analyse élémentaire et par détermination de son point de fusion et de sa viscosité intrinsèque (mesure faite à 25°C sur une solution du polycondensat dans le diméthylsulfoxyde).

Des opérations du même type ont été effectuées en associant un dihydrazide à un mélange de deux chlorures d'acide et, dans le cas du dihydrazide oxalique, nous avons utilisé comme solvant l'hexaméthylphosphorotriamide (H.M.P.T.). Les résultats de nos essais sont rassemblés sur le Tableau I. On constatera que les compositions élémentaires trouvées par analyse confirment la structure polyhydrazide attribuée aux produits examinés. Toutefois, il n'est pas rare d'observer, entre les valeurs théoriques et expérimentales, des écarts dont l'amplitude (3%) est supérieure à celle que l'on admet généralement. Ceci tient au fait que les polycondensats en question sont précisément des substances thermostables et que leur combustion totale est toujours difficile. Cette remarque s'applique particulièrement au dosage de l'azote

sai o	Réactifs de départ		Solvant de polyconden- sation.	Viscosité intrinsèque du polyconden- sat. (ml g ⁻¹)	Analyse du polycondensat			
	Dihydrazide	Dichlorure			C % tr. (% calc)	H % tr. (% calc)	N % tr. (% calc)	Hal % tr. (% calc)
	I _A	II _A	N.M.P. + LiCl	73	57,8 (59,2)	3,8 (3,7)	16,9 (17,3)	
2	I _A	II _B	N.M.P. + LiCl	124	59,2 (59,2)	4,3 (3,7)	17,0 (17,3)	
3	I _A	II _G	N.M.P. + LiCl	84	48,3 (47,6)	3,0 (2,7)	14,2 (13,9)	19,2 (19,8)
4	I _A	II _H	N.M.P. + LiCl	60	40,7 (39,8)	2,2 (2,1)	12,2 (11,6)	30,6 (33,2)
5	I _B	II _B	N.M.P. + LiCl	Insoluble	59,0 (59,2)	3,8 (3,7)	16,9 (17,3)	
6	I _B	II _H	N.M.P. + LiCl	22	42,1 (39,8)	2,5 (2,1)	10,6 (11,6)	31,7 (33,2)
7	I _D	II _A	N.M.P. + LiCl	65	64,2 (63,5)	4,2 (3,9)	13,0 (13,5)	
8	I _D	II _B	N.M.P. + LiCl	75	62,2 (63,5)	4,1 (3,9)	12,9 (13,5)	
9	I _D	II _F	N.M.P. + LiCl	60	57,3 (58,6)	3,9 (3,3)	12,0 (12,4)	7,7 (7,9)
0	I _D	II _H	N.M.P. + LiCl	40	45,4 (46,0)	2,8 (2,4)	9,2 (9,7)	27,6 (27,7)
1	I _E	II _A	N.M.P. + LiCl	31	58,0 (61,5)	3,8 (3,4)	17,3 (17,9)	
2	I _E	II _E	N.M.P. + LiCl	25	59,8 (62,7)	3,6 (3,3)	17,1 (18,3)	

Tab. I - Essais de polycondensation (

Essai n°	Réactifs de départ		Solvant de polyconden- sation.	Viscosité intrinsèque du polyconden- sat. (ml.g ⁻¹)	Analyse du polycondensat			
	Dihydrazide	Dichlorure			C % tr. (% calc)	H % tr. (% calc)	N % tr. (% calc)	Hal % tr. (% calc)
13	I _C	II _A	H.M.P.T.	24	48,2 (48,4)	3,7 (3,2)	21,3 (22,6)	
14	I _C	II _B	H.M.P.T.	Insoluble	48,2 (48,4)	3,9 (3,2)	20,6 (22,6)	
15	I _C	II _F	H.M.P.T.	35	42,5 (42,5)	2,9 (2,5)	18,1 (19,8)	12,7 (12,6)
////////////////////////////////////					Composition du polycondensat			
					% Iso		% Téré	
2 _a	0,50 I _A + 0,50 I _B	II _A	N.M.P. + LiCl	52	75		25	
2 _b	0,75 I _A + 0,25 I _B	II _B	N.M.P. + LiCl	20	37		63	
2 _c	0,60 I _A + 0,40 I _B	II _B	N.M.P. + LiCl	20	30		70	
2 _d	0,50 I _A + 0,50 I _B	II _B	N.M.P. + LiCl	Insoluble	25		75	

Tab.I - Essais de polycondensation (fin)

A : isophthalique B: téréphtalique C: oxalique D: diphénylester
E : diphényloxadiazole F: monochlorotéréphtalique G: monobromotéréphtalique
H : dibromo-2,5 téréphtalique.

Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont mesurées à 25°C dans le diméthylsulfoxyde.

N.M.P. : N-méthylpyrrolidone

H.M.P.T. : Hexaméthylphosphorotriamide.

par la méthode de DUMAS qui exige la décomposition thermique de l'échantillon organique dans une atmosphère d'anhydride carbonique. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner que les résultats relatifs à cet élément soient entachés d'une erreur importante.

Il est assez remarquable au contraire que les écarts ne soient pas plus grands dans le cas de l'hydrogène. Cette observation prouve que le polycondensat ne subit pas, au cours de sa formation, de réaction de déshydratation partielle avec apparition de cycles oxadiazole. S'il en était ainsi en effet, la teneur en hydrogène devrait diminuer d'une façon sensible, ce qui n'est pas le cas.

On pourra noter enfin des divergences notables pour les échantillons 11 et 12 qui dérivent de réactifs précyclisés contenant des segments oxadiazole. Une explication de ce comportement nous a ultérieurement été fournie par l'étude de leur évolution thermogravimétrique qui nous a montré que la présence des cycles oxadiazole dans un composé le rend fortement hygroscopique. L'absorption d'eau par la prise d'essai analysée entraîne donc corrélativement un accroissement de la teneur en hydrogène et un abaissement des taux en carbone et en azote.

Les viscosités intrinsèques rapportées qui sont généralement supérieures à 40 ml.g^{-1} indiquent que les polycondensats en question ont une masse moléculaire relativement élevée. Il en est ainsi pour toutes les opérations effectuées dans la N-méthylpyrrolidone à l'exception de celles qui mettent en jeu deux dihydrazides différents (essais $2_{b,c,d}$) et de celles qui utilisent comme monomère un dérivé du diphényloxadiazole (essais 11 et 12). Il est vraisemblable que, dans le premier cas, l'introduction de trois réactifs en quantités calculées ne puisse expérimentalement être réalisée d'une façon très rigoureuse et que le mélange qui en résulte ne soit pas exactement stoechiométrique; dans le second, le caractère hygroscopique du monomère qui contient le cycle oxadiazole est probablement la cause d'une incertitude sur

sa pesée et est également à l'origine de la présence de traces d'eau dans le milieu réactionnel.

On remarquera enfin que nous n'avons indiqué aucune température de fusion pour les polyhydrazides obtenus. En effet, lorsque l'on projette des grains de ces produits sur un bloc MAQUENNE, on observe, vers une température qui est généralement comprise entre 300 et 400°C, une fusion accompagnée d'un brunissement rapide de la substance, lequel est manifestement dû à une modification chimique. Cette transformation résulte précisément d'une réaction de cyclocondensation en polyoxadiazole, et nos essais thermiques ultérieurs montrent qu'elle commence vers 250°C. On conçoit que, dans ces conditions, il soit illusoire de chercher à définir avec précision une température de fusion, laquelle ne pourrait être appréciée que d'une façon instantanée puisque la température où l'altération chimique débute, précède de 100°C environ, celle qui correspond au changement d'état du polycondensat initial.

3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT DE POLYCONDENSATION.

Parmi les solvants nucléophiles utilisés pour effectuer des réactions de polycondensation à basse température, on trouve souvent cités la N-méthylpyrrolidone et l'hexaméthylphosphorotriamide. Nous avons jugé utile de les éprouver l'un et l'autre en reproduisant systématiquement certains de nos essais dans les deux milieux. Le Tableau II rassemble les observations faites sur les couples de réactifs I_A, II_A et I_A, II_B . Il y apparaît que les degrés de polymérisation atteints sont systématiquement supérieurs lorsque l'on emploie la N-méthylpyrrolidone. Si l'on tient compte du fait que les expériences qui sont désignées par le même indicatif correspondent en fait à des essais effectués dans des conditions de température, de concentration et de durée de réaction différentes, on est conduit à conclure que la nature du

Réactifs de départ		Solvant de polycondensation	Viscosité intrinsèque de polycondensat. (ml.g ⁻¹)
Dihydrazide	Dichlorure		
I _A	II _A	H.M.P.T.	29
		H.M.P.T.	35
		N.M.P. + LiCl	73
		N.M.P. + LiCl	90
I _A	II _B	H.M.P.T.	22
		H.M.P.T.	42
		N.M.P. + LiCl	90
		N.M.P. + LiCl	100
		N.M.P. + LiCl	104
		N.M.P. + LiCl	120
		N.M.P. + LiCl	124

Tab.II: Comparaison entre les polycondensations effectuées dans la N-méthylpyrrolidone (N.M.P.) et dans l'hexaméthylphosphorotriamide (H.M.P.T.)
 A : isophtalique B : téréphtalique
 Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont mesurées à 25°C dans le diméthylsulfoxyde.

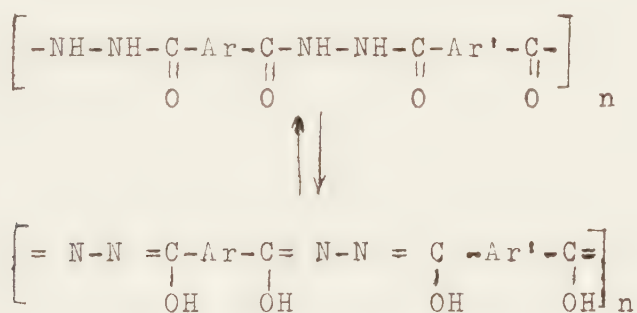
solvant joue le rôle principal dans la détermination du poids moléculaire du polycondensat. En réalité, notre opinion est que le pouvoir solvant des deux liquides en question n'est pas en cause, car nous n'avons jamais observé de précipitation spontanée des polyhydrazides formés dans le milieu réactionnel. Nous pensons plutôt que les résultats inférieurs obtenus avec l'hexaméthylphosphorotriamide sont dûs aux difficultés que l'on éprouve à la purifier et en particulier à éliminer toute trace de méthylamine dissoute laquelle est capable de jouer le rôle d'agent de terminaison de chaînes.

Chapitre III

CARACTERISATION DES POLYCONDENSATS

Les polyhydrazides aromatiques sont des solides blancs ou très légèrement teintés en jaune. Les espèces que l'on obtient à partir des réactifs I_E et II_E dont la molécule contient un cycle oxadiazole font exception et se présentent sous la forme d'une poudre brune. Ces polymères ont une densité relativement faible et certains d'entre eux adoptent spontanément une texture fibreuse.

Lorsqu'ils sont placés au contact d'une solution alcaline, ces produits jaunissent, mais ce changement de teinte est réversible. On peut envisager en milieu basique l'existence d'une forme tautomère plus conjuguée.



1. SOLUBILITE DES POLYHYDRAZIDES

Les polyhydrazides aromatiques sont insolubles dans les solvants usuels. Pour les dissoudre, il faut avoir recours à des milieux polaires ayant un caractère acide (phénol, crésols, acides formique, trichloracétique ou sulfurique) ou fortement nucléophile (diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, N-méthylpyrrolidone, pyridine).

A cause de la symétrie propre à la fonction hydrazide, les polycondensats qui sont obtenus en combinant deux réactifs complémentaires dérivés d'un même diacide, présentent une périodicité longitudinale plus courte. Cette particularité, jointe à la plus ou moins grande symétrie des motifs qui les constituent peut influencer sur la solubilité de tels polymères. C'est pourquoi nous avons systématiquement préparé (essais 1,2,2_{a,b,c,d}) des échantillons dont les proportions en segments iso et téréphtaliques variaient de façon continue.

Dans la plupart des solvants, le comportement des produits ainsi obtenus est conforme à ce qu'on attend (Tab.3); la solubilité est d'autant plus faible que le polycondensat est plus riche en unités téréphtaliques. Toutefois, le phénomène s'inverse dans le cas du mélange solvant constitué par du chlorure de lithium dissous dans la N-méthylpyrrolidone. A notre avis, cette singularité peut s'expliquer par le fait que le sel minéral intervient par son cation qui est capable de se coordonner au polyhydrazide. La complexation de chaque ion lithium mettant vraisemblablement en jeu deux sites sur la macromolécule (chélation), la fixation de la particule minérale n'est effective que si les deux fonctions organiques mises en cause sont dans une situation relative convenable. De tels critères se trouvent plus facilement remplis lorsque la périodicité longitudinale est plus courte et lorsque le motif monomère est plus symétrique.

En dehors de ces particularités, les solubilités des polyhydrazides sont très comparables à celles des polyamides. Comme dans ce dernier cas⁽¹⁾, l'introduction d'atomes de chlore ou de brome dans les noyaux aromatiques rend les polycondensats correspondants plus solubles dans les milieux nucléophiles comme le diméthylformamide et la pyridine (Tab.4,5 et 6). De même, le remplacement des motifs téréphtaliques par des monomères dérivés de l'oxyde de diphényle s'accompagne aussi d'un accroissement de solubilité.

Tab. 3 - Caractéristiques des polyhydrazides

Polyhydrazide	Code	η_{inh} D.M.S.O.	D.M.S.O.	N.M.P. LiCl + Pyridine	D.M.F.	Phénol-méthanol	CF_3CO_2H	$HCOOH$	H_2SO_4
Téré.	IgII _B			+	+				+
75% Téré. + 25% Iso.				+	+				+
70% Téré. + 30% Iso.		18	+	+					+
63% Téré. + 37% Iso.		20	+	+					+
50% Téré. + 50% Iso.	IaII _B	124	+				+		+
25% Téré. + 75% Iso.		52	+		+		+		+
Iso.	IaII _A	73	+		+		+		+

Solubilité: + + soluble à froid

+ soluble à chaud

sans indication: insoluble

D.M.F. = Diméthylformamide

D.M.S.O. = Diméthylsulfoxyde

N.M.P. = N-méthylpyrrolidone

Tab. 4

Polyhydrazide	Code	η ml.g ⁻¹ D.M.S.O	D.M.S.O	N.M.P. LiCl ⁺	Pyridine	D.M.F	Phénol	m_crésol	CF ₃ CO ₂ H	HCOOH	H ₂ SO ₄
isoxalique - iso.	ICIIA	24	+	+	+						+
isoxalique - féré.	ICIIB		+								+
isoxalique - chlorféré.	ICIIF	35	+	+							+

Tab. 5

Polyhydrazide	Code	η ml.g ⁻¹ D.M.S.O	D.M.S.O	N.M.P. LiCl ⁺	Pyridine	D.M.F	Phénol	m_crésol	CF ₃ CO ₂ H	HCOOH	H ₂ SO ₄
iso - féré.	IAIIB	124	+						+		+
iso - brom féré.	IAIIG	84	+		+				+		+
iso - dibrom féré.	IAIIH	58	+		+	+	+				+

Solubilité :

+ + soluble à froid

+ soluble à chaud

sans indication: insoluble

Polyhydrazide	Code	η ml.g ⁻¹ D.M.S.O	D.M.S.O	N.M.P. LiCl ⁺	Pyridine	D.M.F	Phénol	m.crésol	CF ₃ CO ₂ H	HCOOH	H ₂ SO ₄
Iso - Téré.	IAII _B	124	+						+		+
Iso - Ph. ₂ O.Ph.	IIAId	65	+	+		+		+	+		+
Téré - Téré.	I _B II _B			+							+
Téré - Ph. ₂ O.Ph.	II _B Id	75	+	+							+
ClTéré - Ph. ₂ O.Ph.	II _F Id	60	+	+		+					+
IBrTéré - Ph. ₂ O.Ph.	II _H Id	40	+	+		+					+

Tab. 7

Polymère mixte	Code	η ml.g ⁻¹ D.M.S.O	D.M.S.O	N.M.P. LiCl ⁺	Pyridine	D.M.F	Phénol	m.crésol	CF ₃ CO ₂ H	HCOOH	H ₂ SO ₄
olyhydrazide Iso.	IAIIA	73	+			+			+		+
33% oxadiazole	IEIIA	31	+	+		+		+	+		+
50% oxadiazole	IEII _E	25	+	+				+	+		+
polyoxadiazole Iso.											+

Solubilité:

+ + soluble à froid

+ soluble à chaud

sans indication: insoluble

Enfin, si l'on examine le comportement des espèces qui contiennent, en proportion croissante, des noyaux oxadiazole-(1,3,4) préformés (Tab.7), il apparaît que la solubilité est maximale lorsque la fraction des fonctions hydrazide cyclisées est voisine de 33 %. C'est un résultat que l'on peut rapprocher d'une conclusion usuellement admise et suivant laquelle un réactif macromoléculaire résultant d'une transformation topochimique incomplète est généralement plus soluble que les composés stoechiométriques limites entre lesquels il s'intercale. Cette évolution de la solubilité en fonction de la fréquence des hétérocycles se manifeste nettement dans la série que nous avons étudiée parce que les polycondensats examinés ont été préparés en utilisant des monomères dérivés du diphényl-2,5 oxadiazole. Il est peu probable qu'une telle corrélation soit apparue aussi clairement si les essais avaient été effectués avec des échantillons obtenus en déshydratant partiellement un polyhydrazide car il eut été difficile, dans ces conditions, d'éviter que le polymère se réticule.

En conclusion et en considérant l'ensemble des résultats qui se trouvent rassemblés dans les tableaux 3,4,5,6 et 7, on se rendra compte que le solvant le mieux adapté pour dissoudre les polyhydrazides aromatiques est le diméthylsulfoxyde. Dans ce milieu, on peut dissoudre des quantités assez importantes de polymère et on obtient des collodions visqueux qui peuvent servir à préparer des fibres ou des films. C'est ainsi que nous avons réussi à filer par évaporation le polyhydrazide résultant de la réaction du dihydrazide isophtalique sur le dichlorure de téréphtaloyle et qui avait atteint (essai n°2, Tab.1) une viscosité intrinsèque de 124 ml.g^{-1} .

Généralement, les films sont plus faciles à mettre en forme et cette opération est possible chaque fois que l'on dispose d'un échantillon suffisamment soluble dont la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est supérieure à 60 ml.g^{-1} . Des pellicules transparentes, incolores et douées d'une ténacité mécanique convenable ont été obtenues à partir des polycondensats suivants:

$I_A + II_A$		$[\eta]$	=	73 ml.g ⁻¹
$I_A + II_B$		$[\eta]$	=	124 ml.g ⁻¹
$I_A + II_G$		$[\eta]$	=	84 ml.g ⁻¹
$I_A + II_H$		$[\eta]$	=	60 ml.g ⁻¹
$I_D + II_A$		$[\eta]$	=	65 ml.g ⁻¹
$I_D + II_B$		$[\eta]$	=	75 ml.g ⁻¹

2. CYCLODESHYDRATATION DES POLYHYDRAZIDES

On sait que les hydrazides peuvent être déshydratés en oxadiazolés-1,3,4 lorsqu'on les chauffe ou lorsqu'on les soumet à l'action de certains agents chimiques comme l'oxychlorure de phosphore.



Dans le cas des polyhydrazides, la déshydratation par voie chimique s'accompagne de transformations parasites, et il est préférable de former les cycles oxadiazole en chauffant le polymère dans une atmosphère inerte.

Nous avons procédé à des essais sur des fibres et sur des films.

Dans le premier cas, nous avons utilisé les filaments que nous avons obtenus à partir du polyhydrazide contenant un nombre égal d'unités isophtaliques et téréphtaliques ($I_A + II_B$). Les fibrilles ont été chauffées pendant 48 heures à 280-300°C sous une pression réduite d'azote. Dans ces conditions, le polymère brunit et se transforme progressivement en une matière fragile qui se pulvérise facilement en une poudre dont la composition élémentaire est très voisine de celle qui correspondrait à la structure polyoxadiazole. Le résidu ainsi obtenu peut être chauffé jusqu'à 450°C sans être notablement modifié. A l'exception de l'acide sulfurique, il ne se dissout dans aucun des solvants du polyhydrazide de départ et ses médiocres propriétés mécaniques font douter qu'il s'agisse là d'un matériau utilisable pratiquement.

Des transformations semblables ont été effectuées sur les divers films que nous avons antérieurement décrits. Dans tous les cas, nous avons observé un brunissement et un important retrait de la pellicule accompagnés d'une chute brutale de sa ténacité mécanique. Il semble donc peu vraisemblable que l'on puisse faire subir à un article fini une opération qui le transformerait de polyhydrazide en polyoxadiazole, afin de lui conférer une haute stabilité thermique, sans en modifier les dimensions et sans altérer notablement sa résistance mécanique. Par ailleurs, il ne nous a pas été possible de remédier à ces inconvénients en limitant le retrait par introduction préalable de segments précyclisés puisque les polycondensats obtenus à partir des monomères dérivés de l'oxadiazole avaient des viscosités intrinsèques trop faibles (25 et 31 ml.g^{-1}) pour qu'ils puissent être mis sous forme de films.

3. SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE DES POLYHYDRAZIDES

Les spectres d'absorption infra-rouge des divers polycondensats obtenus, pris à l'état solide (film ou dispersion dans le bromure de potassium) ont permis de contrôler la validité des structures proposées.

- Fréquences supérieures à 2800 cm^{-1}

On trouve dans cette région une bande intense située, dans tous les cas, vers 3250 cm^{-1} et qui correspond à la vibration de valence de l'oscillateur N-H des fonctions hydrazide.

Les polycondensats examinés étant entièrement aromatiques, les absorptions $\nu_{\text{C-H}}$ sont très simples et se réduisent à un maximum unique à 3060 cm^{-1} .

- Intervalle de fréquences compris entre 1450 et 1750 cm^{-1}

La région comprise entre ces deux limites contient d'une part les fréquences caractéristiques $\nu_{\text{C=O}}$ et $\delta_{\text{N-H}}$ respectivement désignées amide I et amide II, et d'autre part celles qui sont attribuées au mouvement relatif de deux carbones contigus d'un cycle aromatique ($\nu_{\text{C=C}}$) et que l'on recherche vers 1500 et 1600 cm^{-1} .

Bande amide I (Fig.3). Pour tous les polyhydrazides synthétisés, le maximum de la bande amide I est situé entre 1640 et 1650 cm^{-1} , ce qui est conforme à ce que l'on attend comme valeur de la fréquence de vibration d'un oscillateur $\text{C}=\text{O}$ contenu dans une fonction amide ou hydrazide intercalée entre deux noyaux aromatiques.

Bande amide II (Fig.3). Le mouvement de déformation $\delta_{\text{N-H}}$ est responsable du profil d'absorption assez large qui s'étend de 1510 à 1550 cm^{-1} .

Bandes attribuées aux noyaux aromatiques (Fig.3). Dans le domaine spectral considéré, les absorptions caractéristiques des mouvements relatifs des carbones voisins sur un même cycle aromatique se traduisent par deux bandes situées vers 1600 et 1500 cm^{-1} .

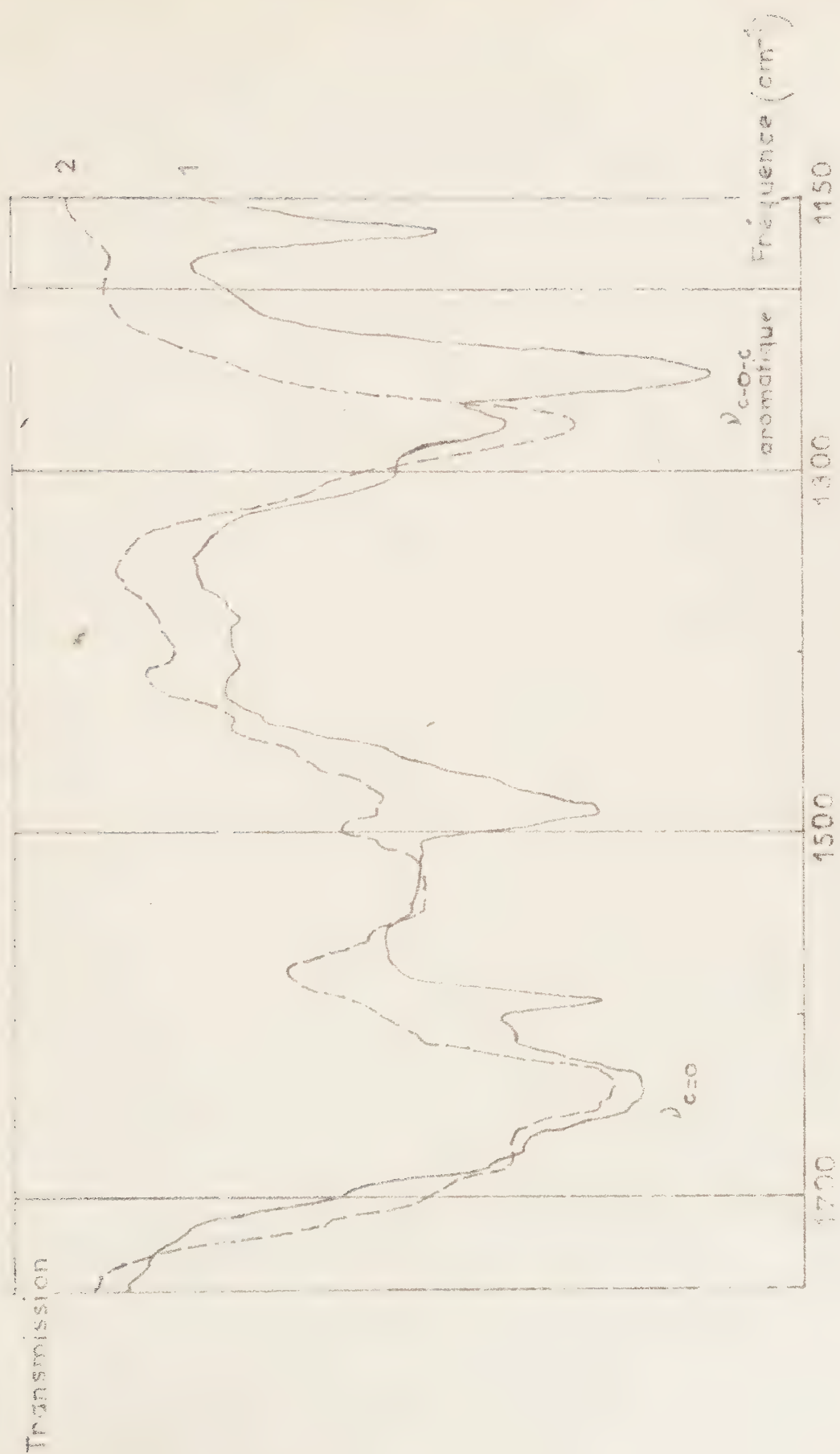
- Fréquences inférieures à 1450 cm^{-1} .

Les nombreuses bandes rassemblées dans la zone située en dessous de 1450 cm^{-1} sont plus difficiles à identifier. Nous avons pu toutefois reconnaître sans ambiguïté dans le cas des polycondensats préparés à partir du dihydrazide de l'acide diphényl éther 4,4',dicarboxylique I_D , l'absorption caractéristique du lien éther aromatique dont le maximum est situé à 1250 cm^{-1} (Fig.3).

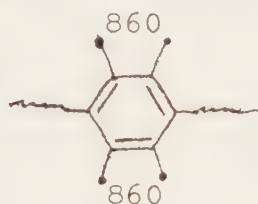
En dehors de cette attribution particulière, la région spectrale considérée est occupée par un profil complexe qui varie avec la nature du polycondensat examiné et qui peut donc être utilisé pour l'identifier. L'examen de ces tracés permet toutefois d'établir des corrélations entre l'existence de certaines bandes et la symétrie des segments aromatiques contenus dans le polymère examiné.

Si l'on compare (Fig.4) les spectres des polyhydrazides téréphthalique ($\text{I}_B \text{II}_B$) et isophtalique ($\text{I}_A \text{II}_A$) entre 800 et 950 cm^{-1} ,

Fig. 3

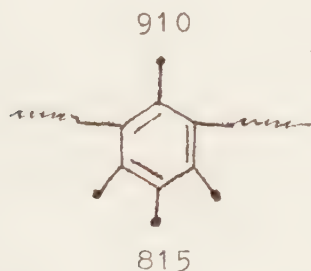


on reconnaît, sur le premier une bande à 860 cm^{-1} et sur le second deux maximums qui sont situés à 815 et 910 cm^{-1} . L'absorption à 860 cm^{-1} doit être attribuée au mouvement de flexion hors du plan de deux liaisons C-H contigues sur un même cycle aromatique comme il s'en trouve dans un segment téréphtalique.



segment téréphtalique

Au contraire, les maximums à 910 et 815 cm^{-1} sont dûs respectivement à une liaison C-H isolée ou à un ensemble de trois oscillateurs C-H liés à trois sommets adjacents.



segment isophtalique

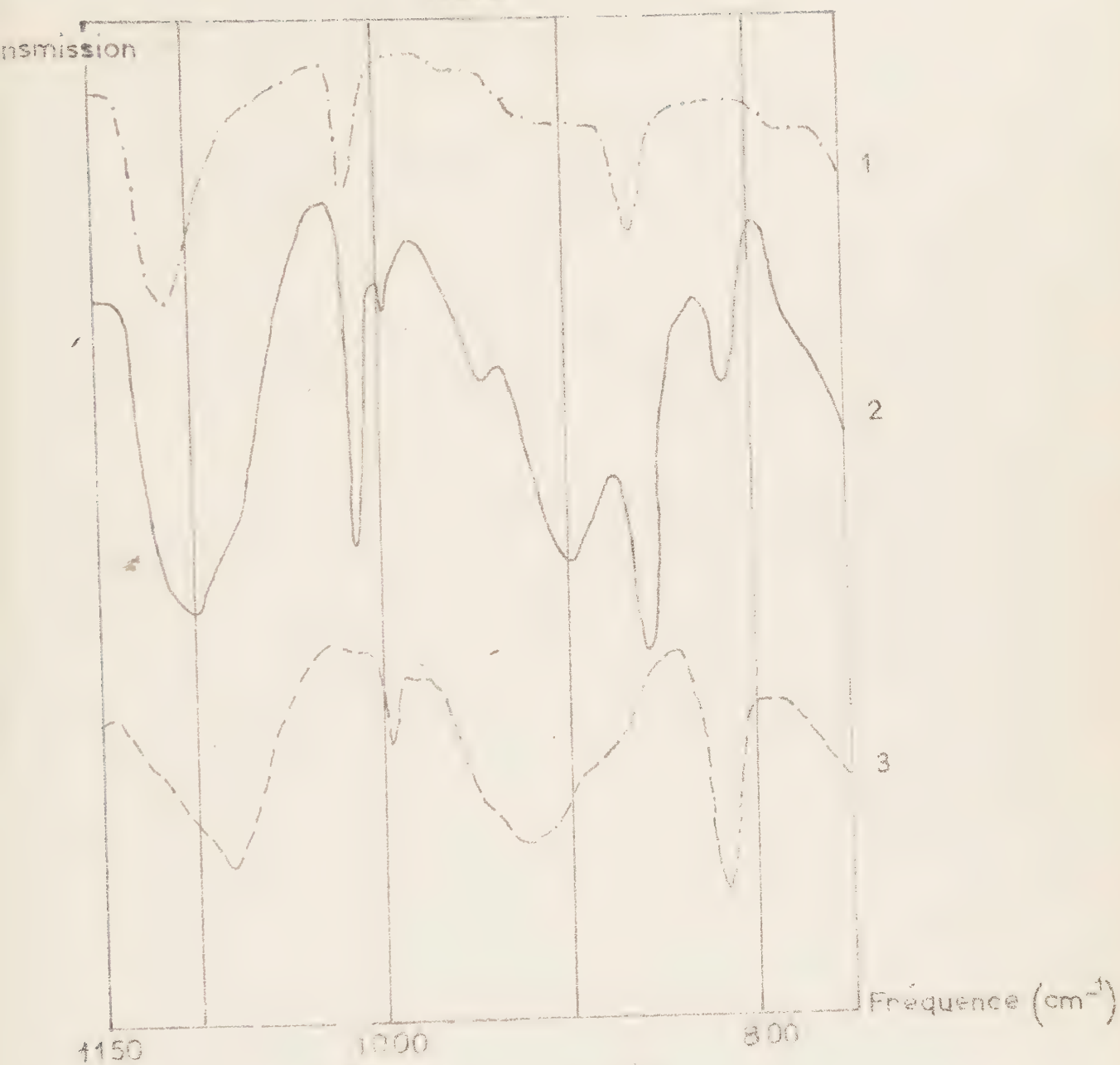
Dans le cas d'une espèce intermédiaire comme le polyhydrazide mixte I_A II_B, le spectre infra-rouge présente simultanément les trois accidents décrits.

En examinant en détail la Figure 4, on remarquera d'autres différences systématiques entre les spectres des polymères iso et téréphtaliques vers $1\ 000$ et $1\ 100\text{ cm}^{-1}$.

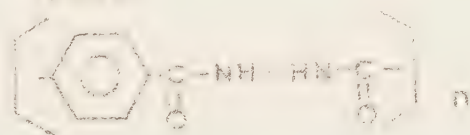
Remarques sur le spectre d'absorption des hydrazides de faible poids moléculaire.

Une autre façon de s'assurer des conclusions qui viennent d'être proposées consiste à comparer les spectres des polycondensats obtenus à ceux de certains composés modèles contenant une ou deux fonctions hydrazide aromatiques.

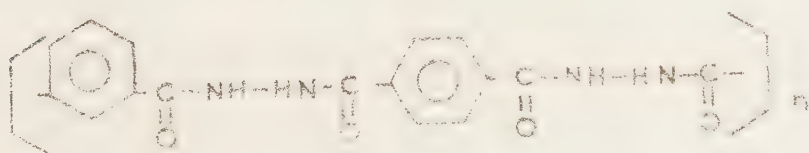
Fig. 4



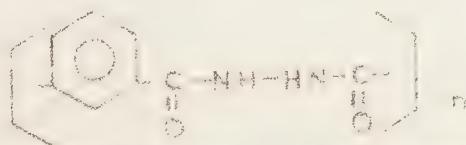
1



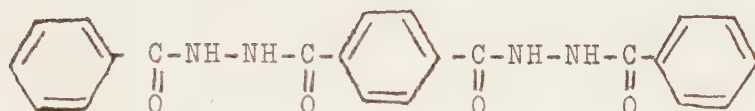
2



3



On trouvera sur les Figures 5 et 6 les tracés correspondant aux deux structures :



Si on reconnaît approximativement sur ces nouveaux profils les principales bandes que nous avons identifiées dans le cas des polymères, on constatera toutefois que les spectres de ces composés de faible poids moléculaire sont plutôt plus complexes. Le fait est particulièrement net pour la bande amide I qui se trouve systématiquement dédoublée dans le cas des oligomères ($\nu_{C=O} = 1630$ et 1660 cm^{-1} pour le premier modèle et $\nu_{C=O} = 1650$ et 1680 cm^{-1} pour le second modèle). Nous pensons que cette anomalie est due au fait qu'il s'agit de produits bien cristallisés, ce qui rend possible des couplages intraréticulaires.

Cette hypothèse s'appuie sur la disparition de la bande de plus haute fréquence, lorsqu'on trace le spectre Infra-rouge du modèle 1 (Fig.5) en solution diluée dans le chloroforme.

4. CARACTERISATION DES CYCLES OXADIAZOLE-1,3,4 PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE.

En juxtaposant les spectres des deux dérivés modèles précédents et ceux des dérivés oxadiazoliques homologues, on peut reconnaître les bandes qui doivent être attribuées aux structures cycliques (Fig.5 et 6).

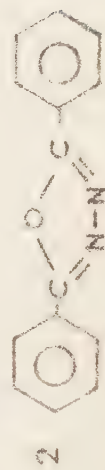
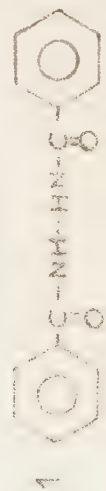
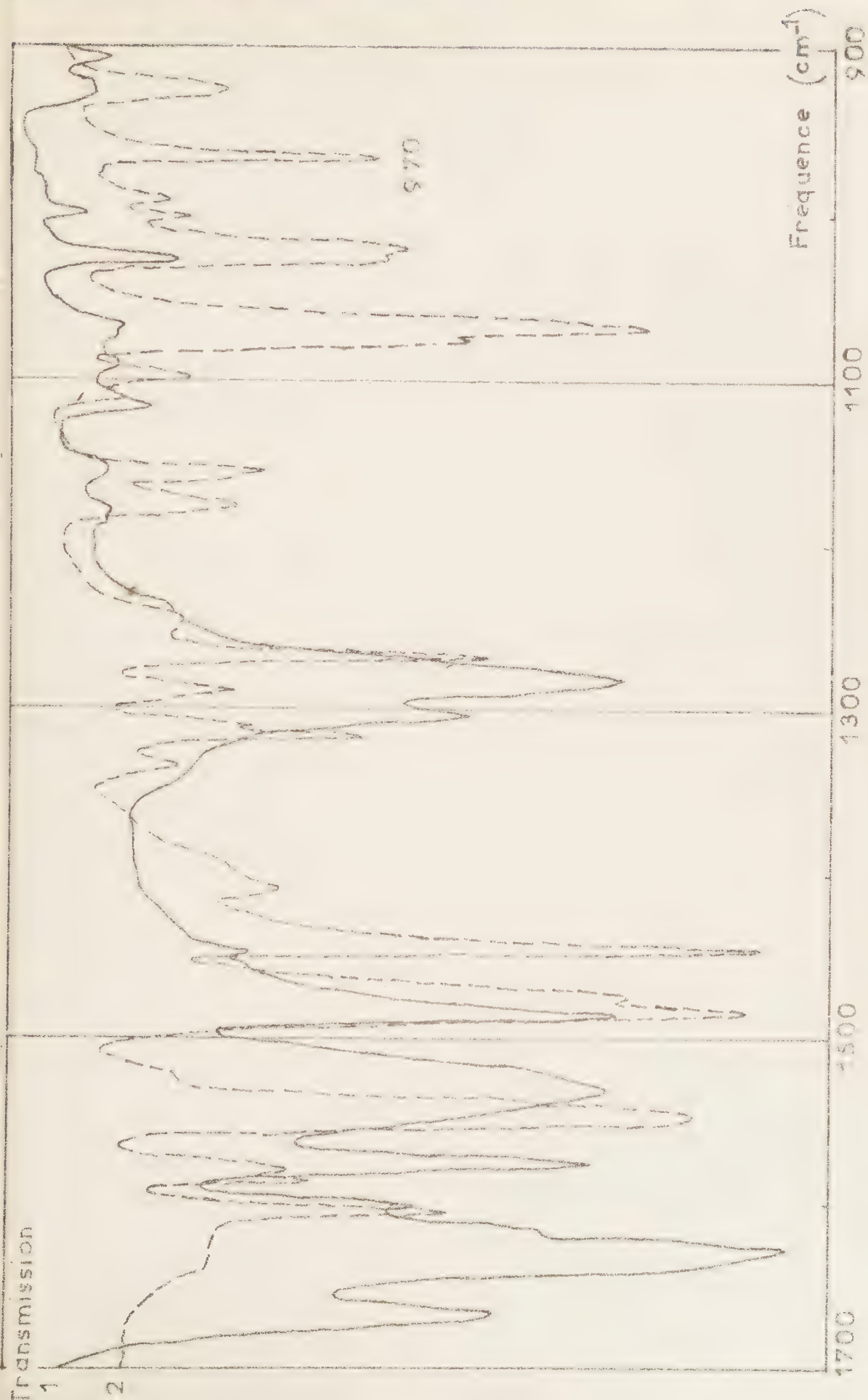
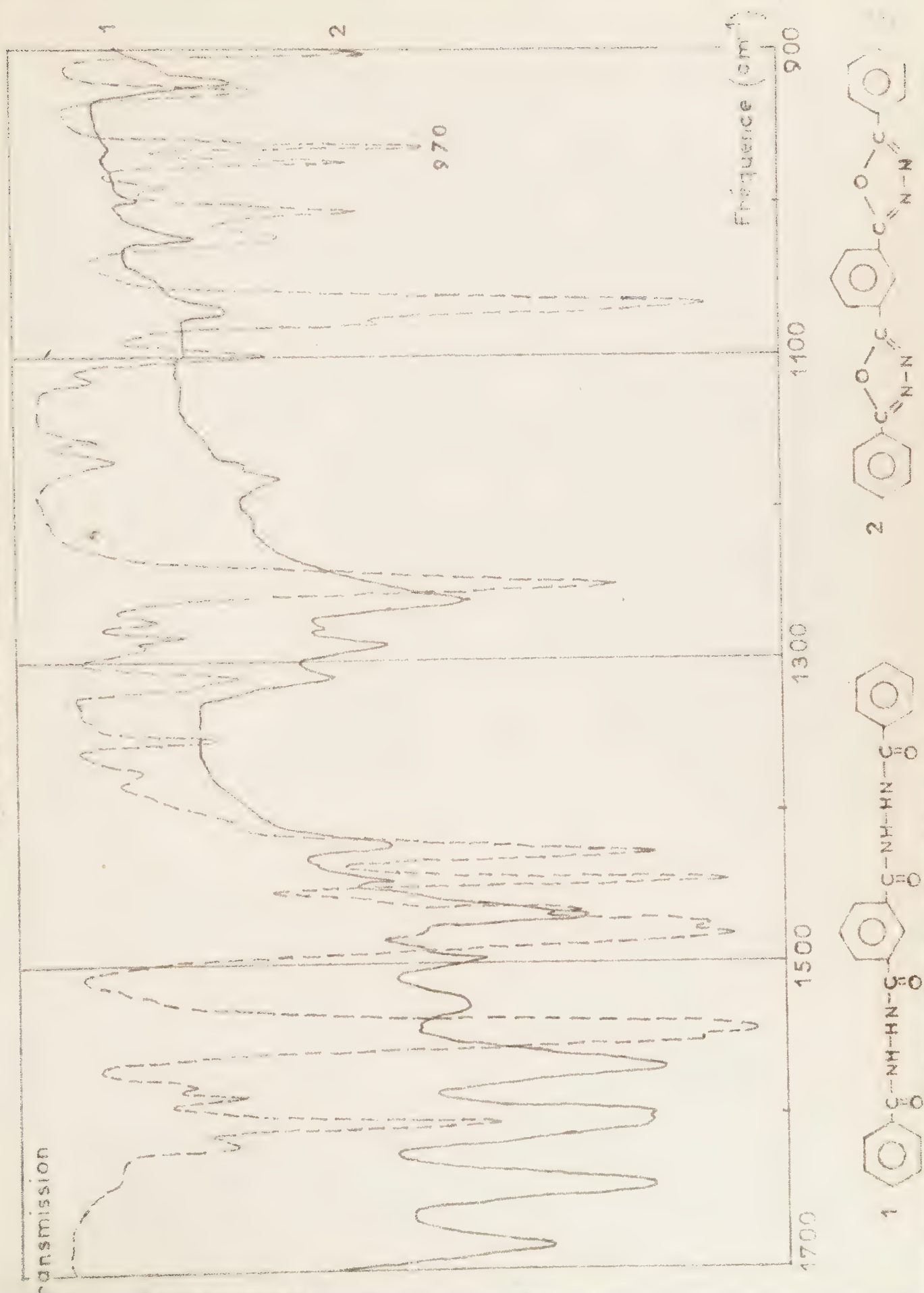


Fig.6 Composes modeles



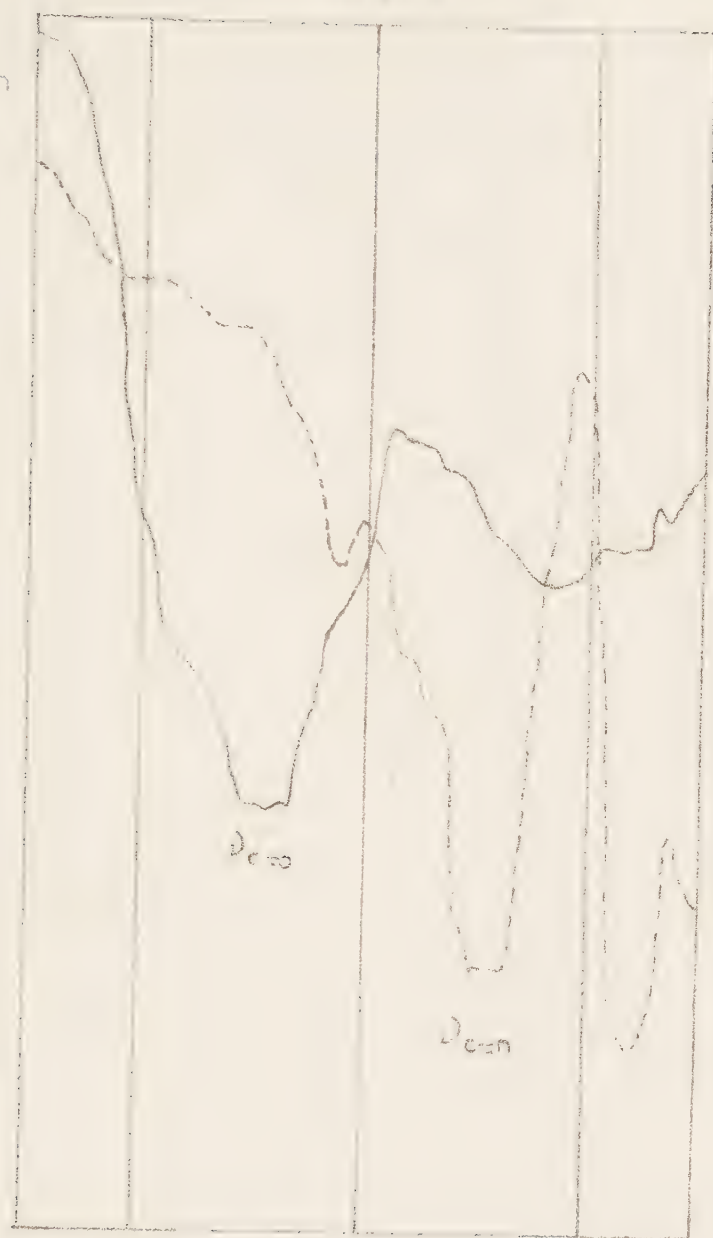
On constate effectivement la disparition du maximum attribué à la vibration de valence $\nu_{\text{N-H}}$ (3250 cm^{-1}) et de profondes modifications dans la région qui correspond à l'absorption amide II. Celle-ci est remplacée par une bande fine à 1545 cm^{-1} qui est due au mouvement d'élongation des liaisons C=N contenues dans le cycle oxadiazole. En outre, il apparaît à 970 cm^{-1} un nouveau maximum qui est usuellement considéré comme caractéristique de l'hétérocycle lui-même.

L'observation de la région comprise entre $1\ 500$ et $1\ 700 \text{ cm}^{-1}$ permet donc de contrôler la réaction de cyclodéshydratation d'un polyhydrazide (Fig.7). On peut également suivre l'élévation progressive du maximum situé à 970 cm^{-1} (Fig.8).

En dehors de ces modifications très caractéristiques, on constate également des changements plus limités dans d'autres parties du spectre. La Figure 9 qui rassemble les tracés correspondant à des polycondensats dont la composition évolue progressivement du polyhydrazide au polyoxadiazole (échantillons préparés en utilisant les monomères dérivés du diphényloxadiazole), permet de reconnaître toutes les perturbations qui pourraient éventuellement être mises à profit pour apprécier le degré d'avancement de la réaction d'hétérocyclisation.

Fig. 7

Transmission



Fréquence (cm⁻¹)

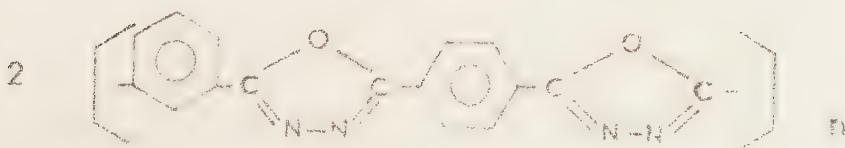


Fig. 8

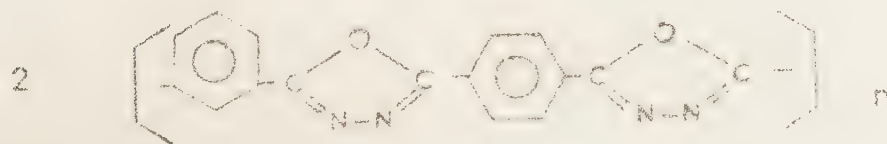
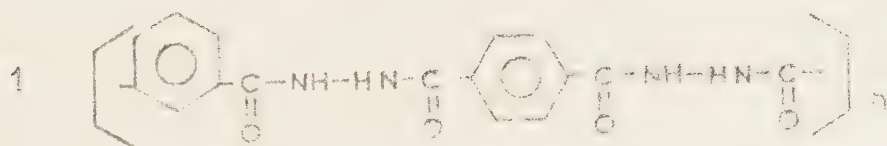
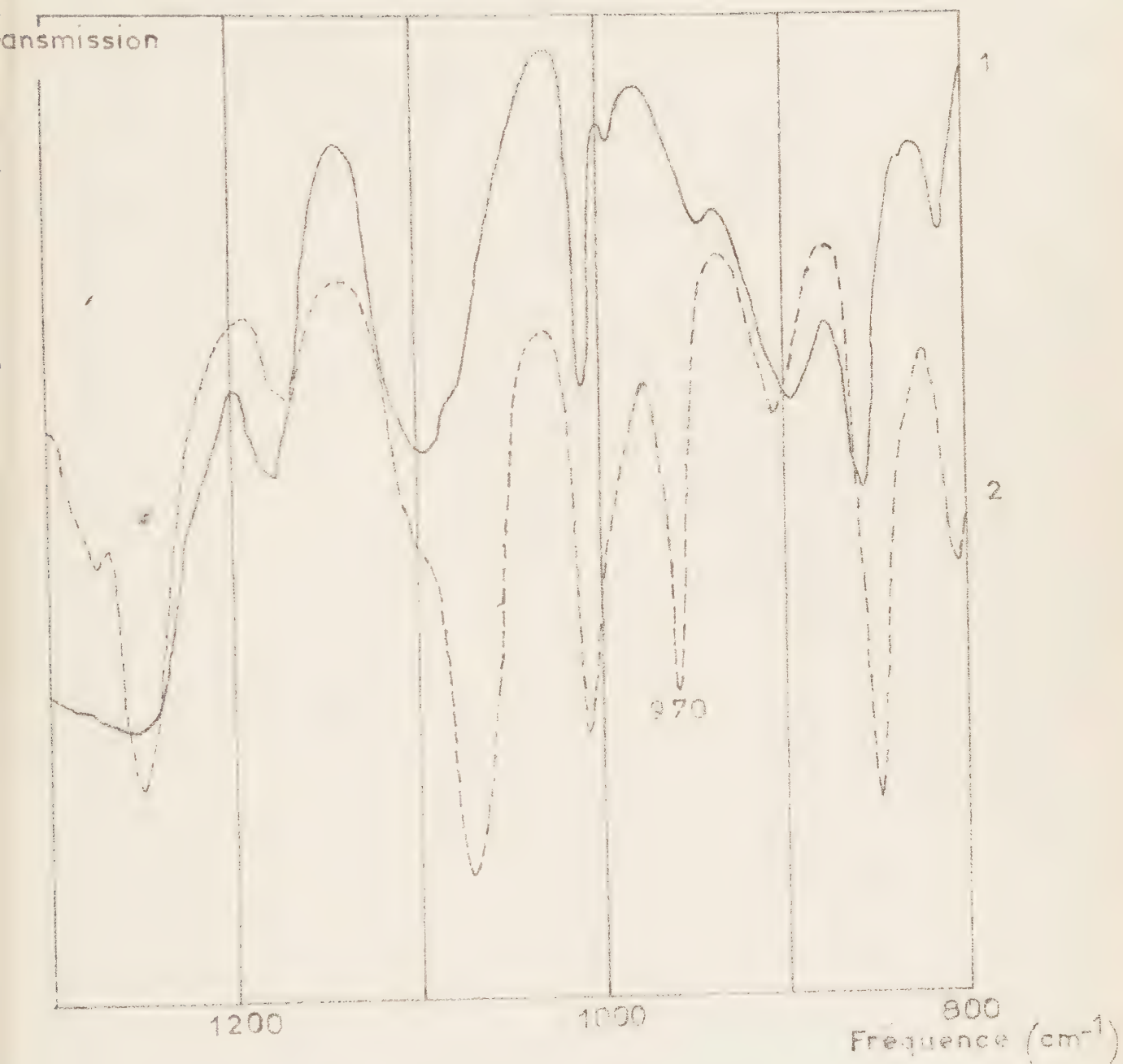
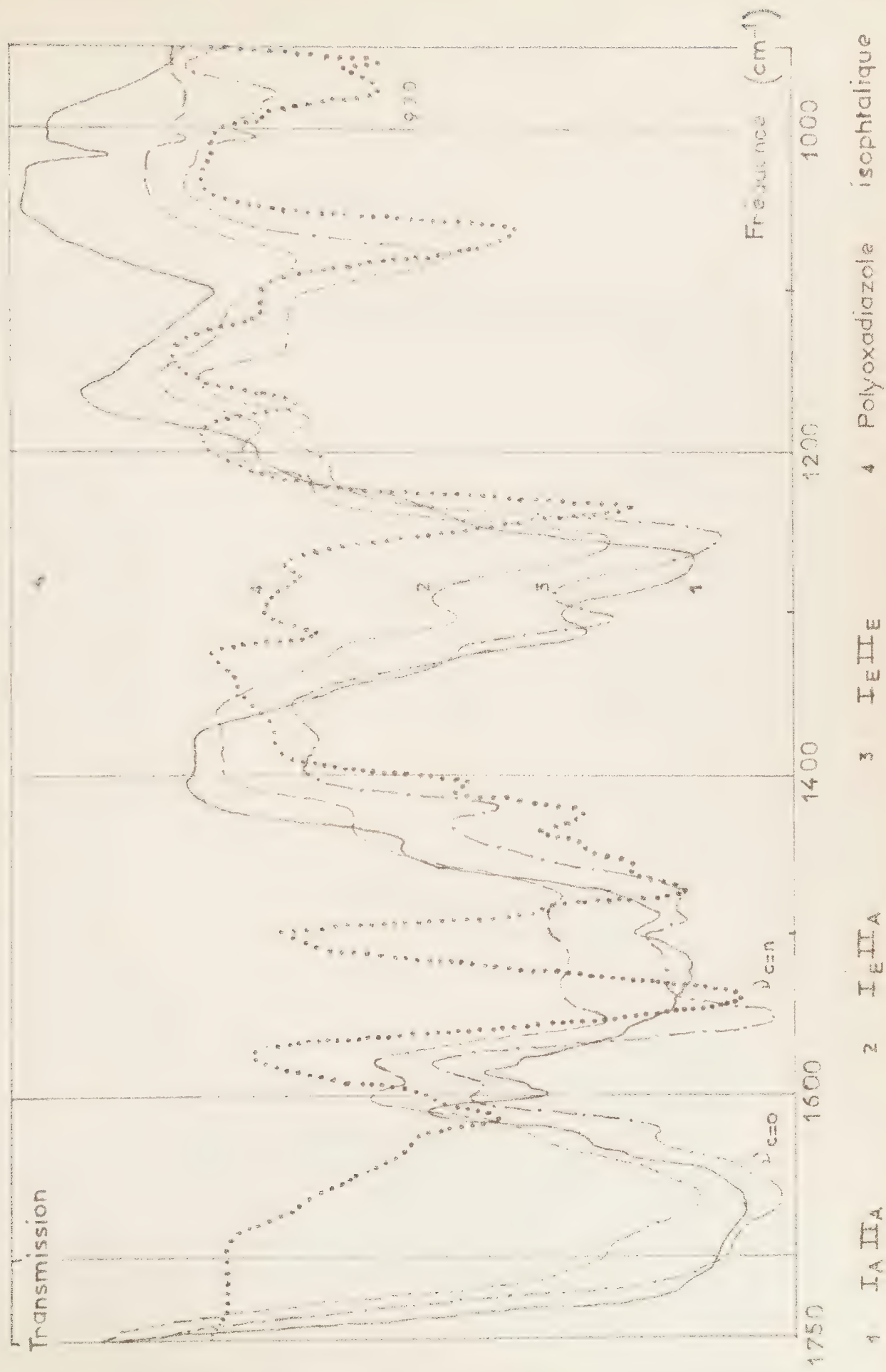


Fig.9 - Structures hydrazides et oxadiazoles



Chapitre IV

COMPORTEMENT DES POLYHYDRAZIDES A HAUTE TEMPERATURE

La méthode la plus communément employée pour apprécier la stabilité thermique d'un polymère est l'examen thermogravimétrique à température programmée. Cette épreuve consiste à placer un échantillon dans une enceinte dont la température s'élève progressivement et à enregistrer la perte de poids en fonction du temps. En effet, un composé macromoléculaire pur n'émet normalement aucune vapeur et le départ de produits volatils ne peut être que la conséquence d'une dégradation thermique de la substance étudiée.

Sans permettre une véritable analyse cinétique de la transformation qui est ainsi mise en évidence puisqu'il s'agit d'une réaction en phase solide qui met en cause des phénomènes de diffusion généralement lents, la technique thermogravimétrique présente toutefois un intérêt pratique indiscutable parce qu'elle permet de déterminer les températures limites au delà desquelles se produisent des altérations chimiques manifestement irréversibles. En outre, l'amplitude de la perte de poids permet, dans les cas simples, d'identifier la réaction chimique qui en est la cause.

Conditions expérimentales des essais.

Nos essais ont été effectués sur une balance enregistreuse de précision (sensibilité 10^{-2} mg) UGINE-EYRAUD modèle B 60.

Le chauffage du tube laboratoire y est assuré par un four à résistance dont la température est contrôlée par un élément programmeur (régulateur R.T.64). Ce dernier permet d'imposer

une élévation de la température linéaire en fonction du temps dans un intervalle compris entre les conditions ambiantes et 1000°C. Un enregistreur graphique MECI couplé à un commutateur de voies inscrit alternativement des signaux dont l'amplitude est proportionnelle aux variations de poids de l'échantillon et à la température de l'enceinte. L'étalonnage des indications gravimétriques peut être initialement réalisé grâce à des surcharges calibrées. Deux thermocouples (chromel-alumel) dont les soudures chaudes sont maintenues à faible distance de l'éprouvette et qui sont reliés respectivement à un potentiomètre de référence et à l'enregistreur permettent de mesurer la température et d'en suivre les variations.

Les expériences peuvent être effectuées sous air ou sous une pression connue d'azote. Dans le premier cas, le tube laboratoire est laissé en communication avec l'atmosphère extérieure; dans le second, il est relié à une pompe à palettes. Après plusieurs purges de l'ensemble, la pression, mesurée à l'aide d'une jauge de conductibilité thermique, est ajustée grâce à une admission réglable alimentée par un réservoir d'azote.

Parmi toutes les variantes possibles, nous avons choisi d'opérer sur des prises d'essai pulvérisées de 50 mg environ et avec une élévation de température relativement lente (2°C par minute). Ainsi, les inégalités de température entre deux points de l'enceinte ne peuvent être que très faibles et les produits qui se forment au cours de la pyrolyse ont le temps de diffuser dans l'échantillon solide. On réunit donc les conditions dans lesquelles la reproductibilité des enregistrements est la meilleure. Afin de disposer d'une part de résultats plus faciles à interpréter et d'autre part de données permettant d'apprécier les limites d'utilisation possible du matériau examiné, nous avons successivement procédé à des expériences sous pression réduite d'azote et sous air à pression normale.

Résultats expérimentaux.

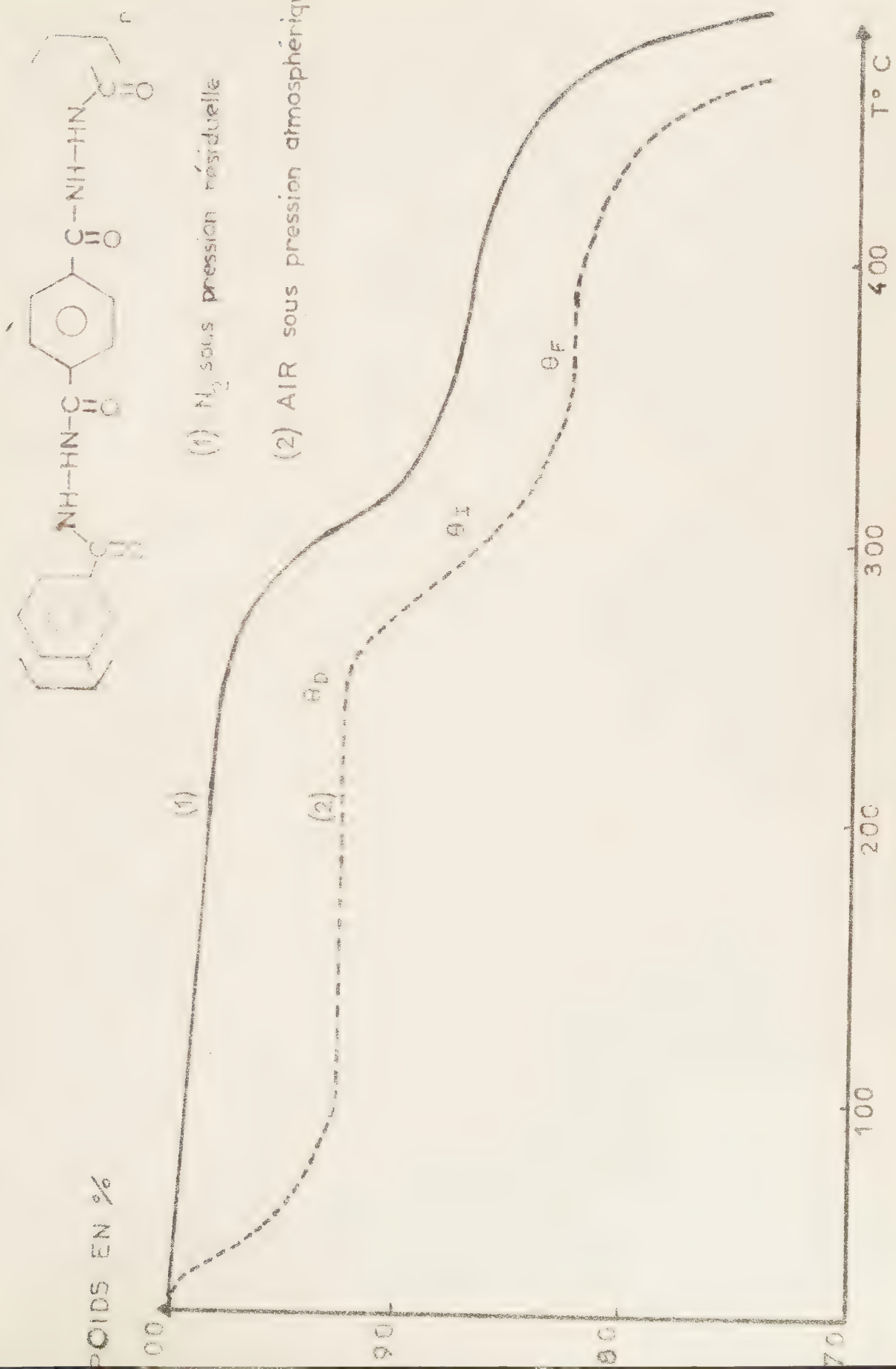
On trouvera reproduits, sur la figure 10, deux thermogrammes relatifs à un même échantillon qui est le polyhydrazide mixte isophthalique-téréphtalique résultant de l'essai référencié 2 sur le Tableau 1.

Bien que les deux courbes soient assez nettement décalées, elles traduisent en fait la même évolution. Le tracé supérieur correspond en effet à un essai effectué sous une faible pression résiduelle d'azote (10^{-1} torr). Il met en évidence une première transformation qui a lieu entre 250 et 300°C et l'évaluation de la perte de poids correspondante ainsi que l'identification du produit volatil qui se trouve libéré (eau) montre qu'il s'agit de la réaction de cyclodéshydratation du polyhydrazide. Au delà on observe vers 400°C, le début de décomposition du polyoxadiazole formé.

Le second profil ne diffère du précédent que par une translation qui se produit en dessous de 100°C et qui est manifestement due à l'élimination de l'eau absorbée par le polymère. L'écart est important lorsque la prise d'essai est préalablement conditionnée dans l'atmosphère ambiante. Au contraire, lorsqu'on ne commence le chauffage qu'après l'avoir laissée pendant une courte période sous une pression réduite d'azote, l'échantillon étudié est pratiquement sec et cette dérive initiale du tracé n'existe pas.

Afin de pouvoir comparer rapidement les résultats relatifs aux différentes espèces que nous avons synthétisées, nous avons caractérisé chaque thermogramme par un certain nombre de températures associées aux principaux accidents rencontrés sur le tracé. Nous avons choisi de décrire la réaction de cyclodéshydratation en notant les trois températures θ_D , θ_F et θ_I qui correspondent respectivement au début et à la fin de la transformation et au point d'inflexion de cette portion de courbe. En ce qui concerne la décomposition thermique du polyoxadiazole, nous avons retenu les températures $\theta_{0,05}$ et $\theta_{0,10}$ pour

Fig.10 COURBES DE THERMOSTABILITE



lesquelles la dégradation provoque une perte de poids de 5 et 10 % du polymère résiduel. Le tableau 8 rassemble les valeurs trouvées à la suite des essais effectués sous pression partielle d'azote (Fig. 11, 12, 13). Nous y avons également porté l'indication de la perte de poids consécutive à la réaction de cyclodéshydratation en la juxtaposant à la valeur calculée en supposant que cette transformation se limite à la formation de cycles oxadiazole. On trouvera sur le tableau 9, dans une présentation semblable, des résultats tirés d'expériences effectuées sous air sur un échantillon de polyhydrazide isophtalique et sur une espèce mixte contenant un nombre égal d'unités iso et téréphtaliques.

Commentaire des résultats.

Si l'on cherche à établir un classement qui décrive l'aptitude des différents polycondensats à se transformer par cyclodéshydratation, la donnée qui semble la plus significative est la température θ_I . En effet, elle correspond à un point du thermogramme où les phénomènes évoluent rapidement, et elle est donc expérimentalement bien définie. Il n'en est pas de même pour les limites θ_D et θ_F qui ne peuvent être déterminées qu'avec une incertitude de 15°C environ.

En examinant le tableau 8, on constatera que la plupart des échantillons étudiés se transforment rapidement en polyoxadiazole lorsque la température passe de 290° à 310°C. Les produits $I_A II_G$, $I_D II_F$ et $I_A II_H$ qui contiennent des unités téréphtaliques halogénées font exception, les deux premiers évoluant vers 270-275°C, et le troisième se cyclisant au contraire à une température plus élevée (313°C).

En ce qui concerne la perte de poids consécutive à la cyclodéshydratation, les résultats expérimentaux sont conformes aux valeurs prévues dans le cas des polymères préparés à partir des dichlorures et des dihydrazides iso et téréphtaliques (échantillons $I_A II_A$, $I_A II_B$ et $I_A II_G$). Au contraire, avec les autres

五

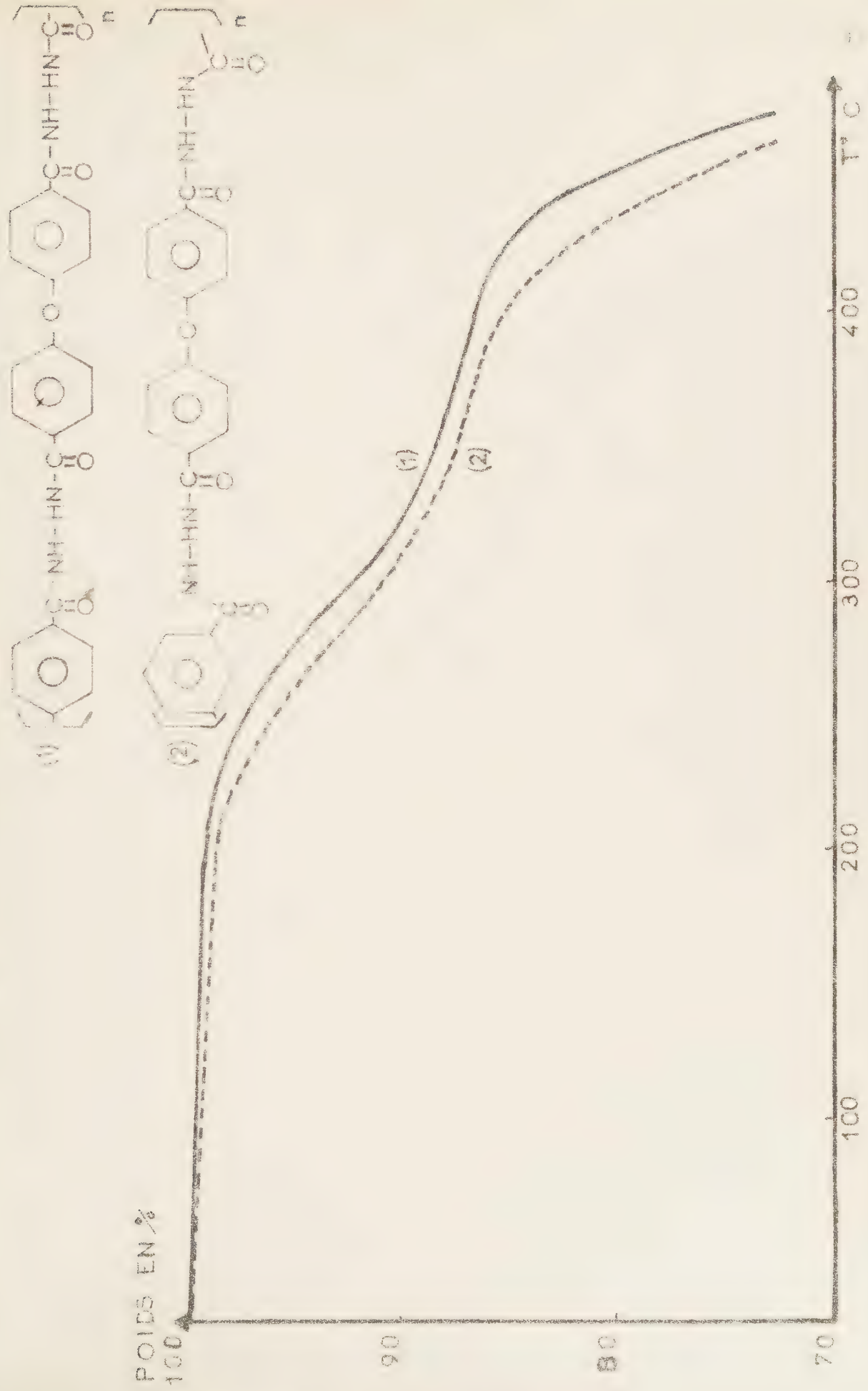


FIG.12 COURBES DE THERMOSTABILITE

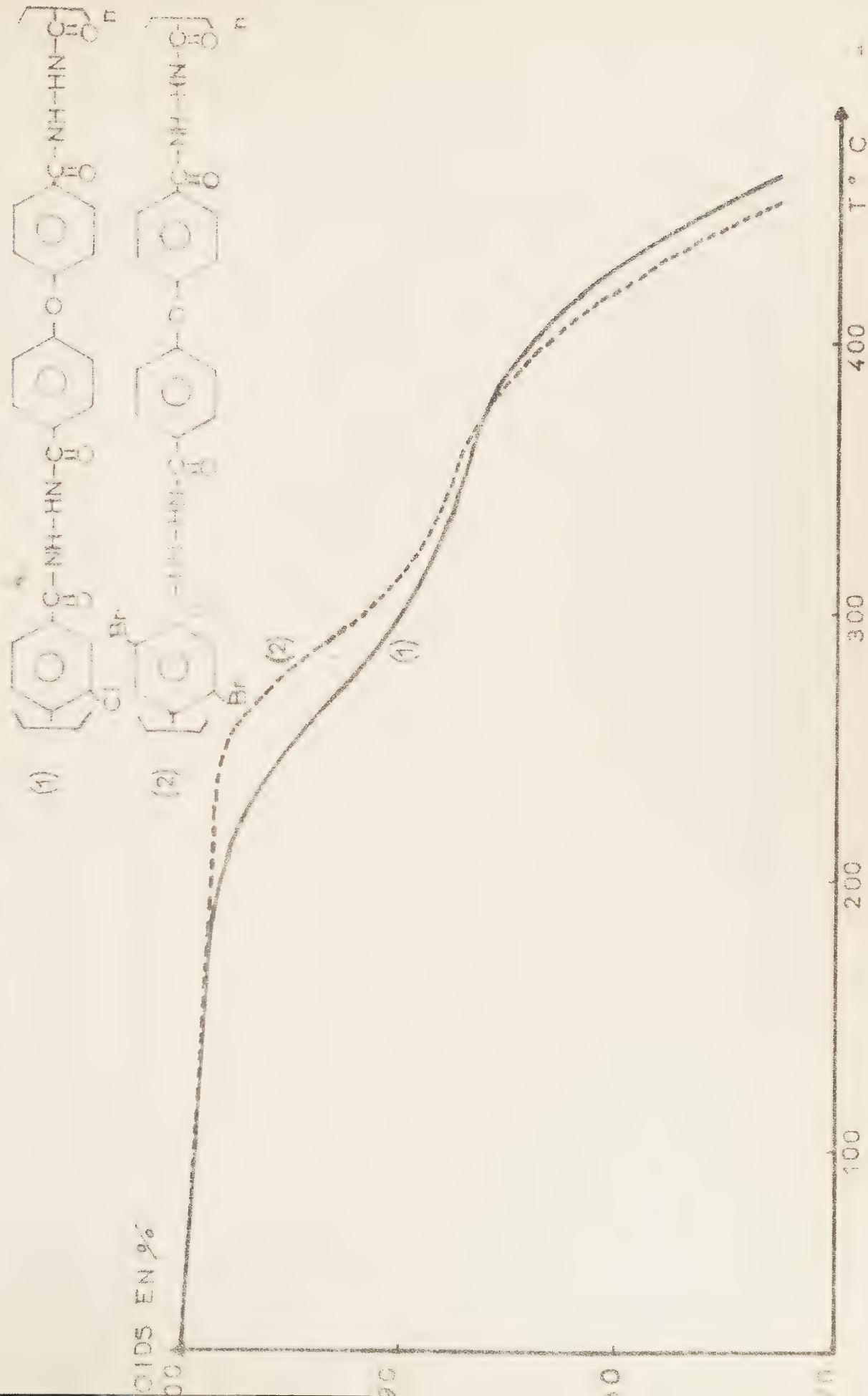
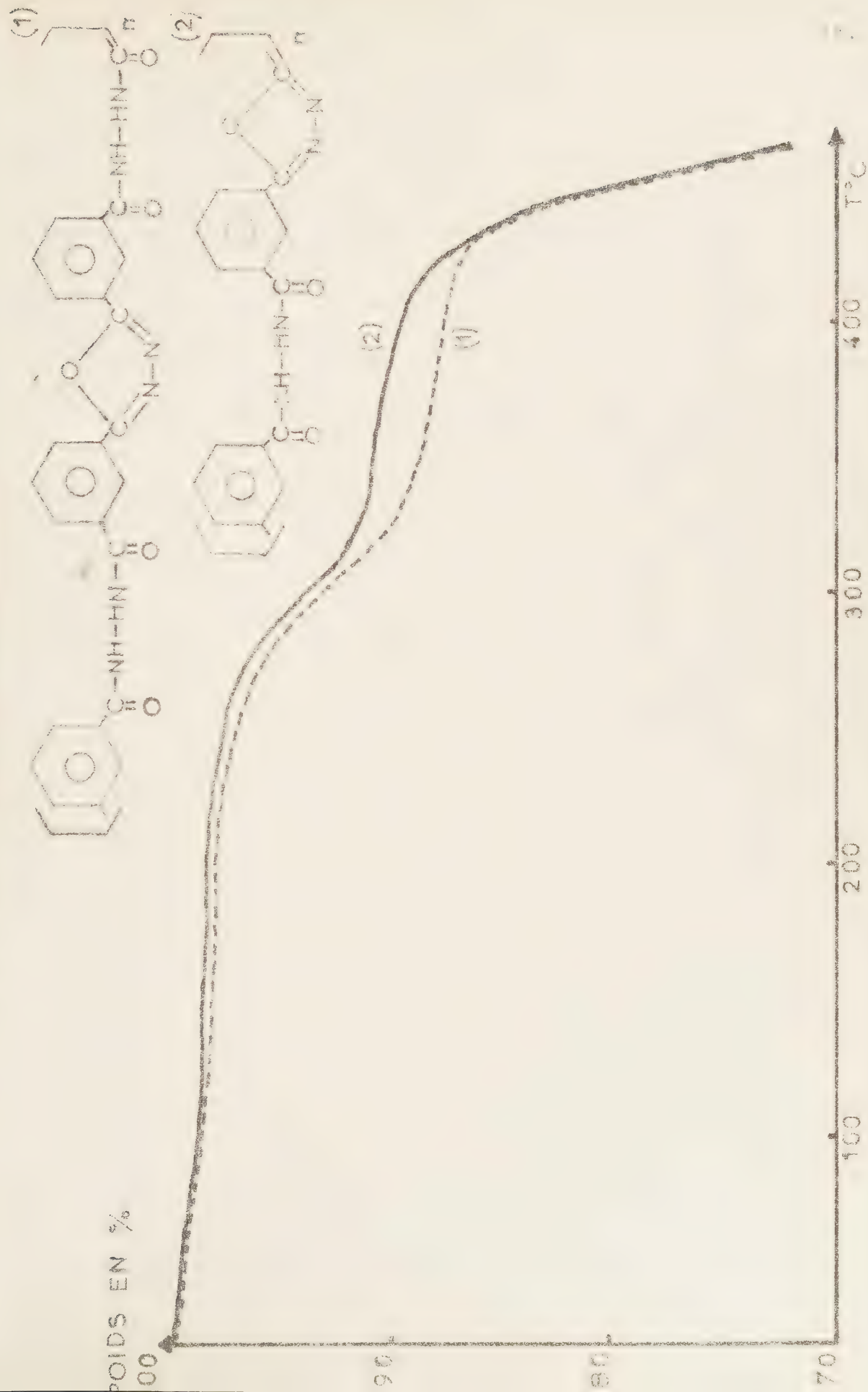


Fig.13 _COURBES DE THERMOSTABILITE



Synthèse N°	Réactifs de départ	Cyclodéshydratation					Dégradation du polyoxadiazole	
		θ_D	θ_I	a_F	Perte de poids calculée%	trouvée%	$a_{0,05}$	$a_{0,10}$
1	I ^A II ^A	245	300	322	11,1	11,1	425	447
2	I ^A II ^B	216	303	357	11,1	11,1	459	477
3	I ^A II ^G	220	275	323	8,9	8,9	395	411
4	I ^A II ^H	235	313	337	7,5	9,9	411	426
7	I ^D II ^A	227	286	330	8,7	9,7		
8	I ^D II ^B	210	296	350	8,7	10		
9	I ^D II ^F	200	271	350	8,0	11,5		
10	I ^D II ^H	215	294	348	6,3	11,0		
11	I ^E II ^A	222	303	363	7,7	9,8	433	447
12	I ^E II ^E	205	305	349	5,9	7,7	412	437
13	I ^C II ^A	150						
14	I ^C II ^B	222						
15	I ^C II ^F	145						

Tab.8 : Stabilité thermique des polyhydrazides sous pression réduite d'azote

A : isophtalique B : téréphtalique C : oxalique D : diphenyléther

E : diphenyloxadiazole F : monochlorotéréphtalique G : monobromotéréphtalique

H : dibromo-2,5 téréphtalique.

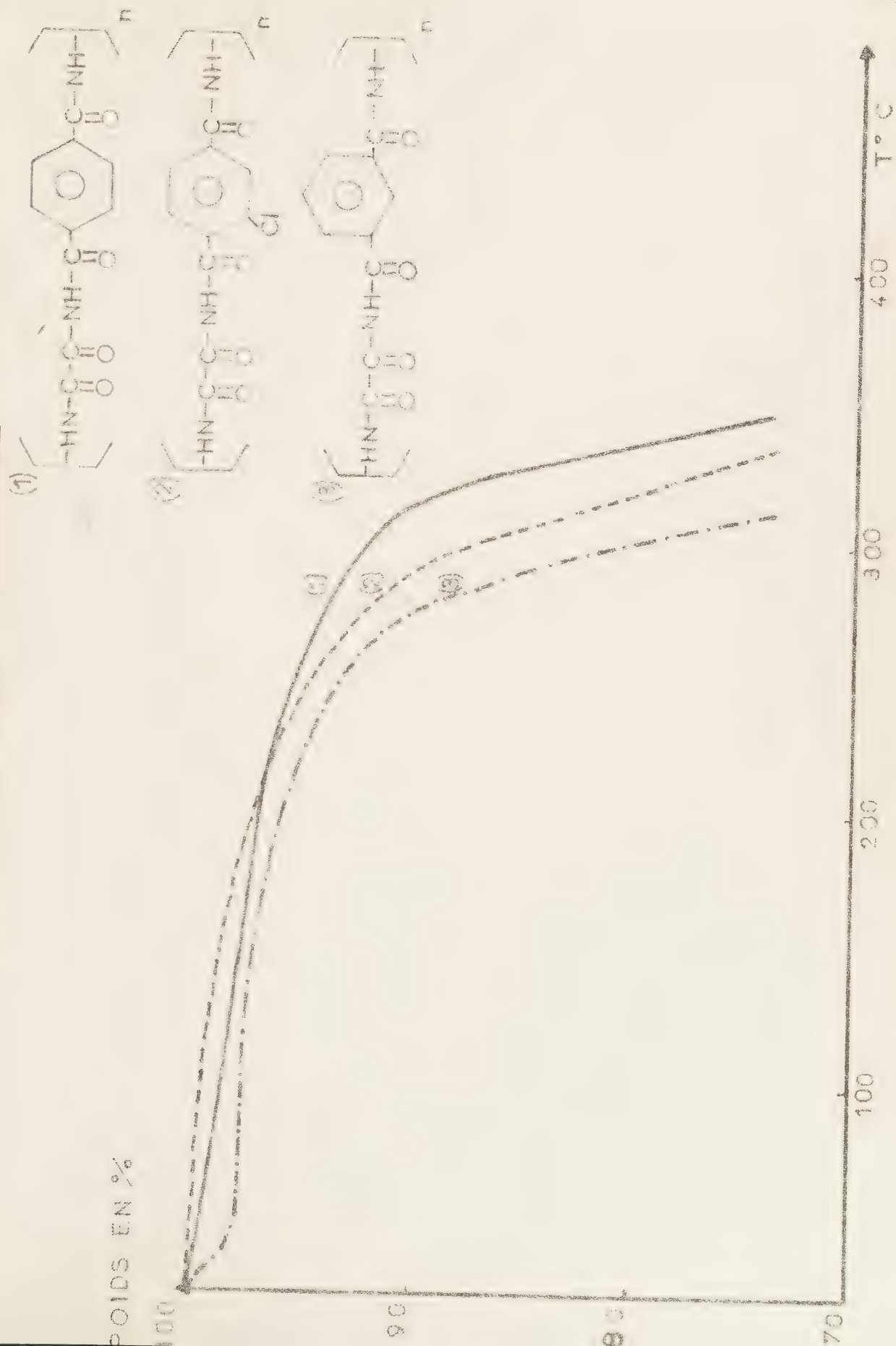
polycondensats, on observe une discontinuité dont l'amplitude est supérieure à celle qui était escomptée. Pourtant, nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire de prendre en considération une réaction autre que celle qui a déjà été envisagée. Nous rapprocherons seulement l'anomalie constatée du fait que les échantillons qui la présentent sont précisément ceux dont la viscosité intrinsèque est faible (Tab.I). Il est donc probable que ces produits contiennent une proportion non négligeable d'oligomères relativement volatils qui se trouvent entraînés par l'eau qui se forme au cours de la cyclisation. A l'appui de cette opinion, nous avons pu vérifier directement, en opérant avec un composé modèle comme le dihydrazide téréphtalique de l'acide benzoïque $C_6H_5-CO-NH-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-NH-CO-C_6H_5$, qu'il s'agissait bien d'une espèce chimique dont la tension de vapeur est notable à $300^\circ C$. On trouvera également représentés à titre d'exemples sur la figure 14, quelques thermogrammes obtenus avec des oligohydrazides de faible poids moléculaire et dont on observe la sublimation à une température légèrement supérieure à $300^\circ C$.

Dans le domaine des hautes températures, l'examen des tracés thermogravimétriques montre que les polyoxadiazoles formés par cyclodéshydratation des polyhydrazides étudiés se comportent approximativement de la même façon. Ils commencent à se décomposer vers $400^\circ C$ et perdent 10 % de leur poids à $430^\circ C$. Les dérivés téréphtaliques halogénés sont les moins stables.

En dehors de l'évolution normale qui vient d'être décrite en détail, il y a lieu d'attirer l'attention sur le cas particulier des polyhydrazides qui contiennent le motif oxalique (I_{CII_A} , I_{CII_B} et I_{CII_F}) dont la stabilité thermique est nettement plus faible et qui commencent à se décomposer vers $150^\circ C$.

Enfin, le tableau 9 qui rassemble les résultats des quelques expériences qui ont été effectuées sous air, montre que la présence d'oxygène ne modifie pas sensiblement le comportement des produits étudiés.

Fig.14 COURBES DE THERMOSTABILITE



Synthèse n°	Réactifs de départ	Cyclodéshydratation					Dégradaation du polyoxadiazole	
		θ_D	θ_I	θ_F	Perte de poids % calculé / % trouvé	$\theta_{0,05}$	$\theta_{0,10}$	
1	I _A II _A	213	285	338	11,1	11,1	413	424
2	I _A II _B	252	290	397	11,1	11,0	448	464

Tab. 9 : Stabilité thermique des polyhydrazides sous air

A : isophtalique

B : téréphtalique.

CONCLUSION

Les travaux que nous avons entrepris avaient pour but de préparer des polyhydrazides aromatiques en condensant des dichlorures d'acide sur des dihydrazides. Ces derniers sont en effet des réactifs aisément accessibles qui peuvent être synthétisés avec de bons rendements en traitant par l'hydrazine les diesters correspondants.

Pour réaliser l'opération projetée, nous avons choisi la méthode de polycondensation en solution à basse température qui consiste à provoquer une attaque électrophile du chlorure d'acide sur le dihydrazide, à 0°C, dans un milieu aprotique comme la N-méthylpyrrolidone ou l'hexaméthylphosphorotriamide. Ces conditions nous ont effectivement permis d'obtenir des produits de poids moléculaire élevé dont la viscosité intrinsèque excédait souvent 60 ml.g⁻¹. Lorsque l'on emploie la N-méthylpyrrolidone comme solvant réactionnel, il est possible d'accroître la solubilité du polyhydrazide formé en ajoutant, au milieu, 5 % en poids de chlorure de lithium anhydre et cette précaution permet d'atteindre des degrés de polycondensation plus élevés et qui sont généralement supérieurs à ceux que l'on obtient en opérant dans l'hexaméthylphosphorotriamide. Cette différence est très probablement due aux difficultés que l'on éprouve à purifier parfaitement l'amide phosphorique et à la débarrasser des dernières traces de méthylamine.

Les polyhydrazides que nous avons synthétisés n'ont pas pu être caractérisés par leur point de fusion, car avant de fondre, ces produits subissent une transformation chimique due à une déshydratation intramoléculaire. Toutefois, nous avons pu confirmer les structures attribuées en les contrôlant par analyse élémentaire et par spectroscopie infra-rouge.

La composition centésimale des échantillons examinés est conforme à celle que l'on attend et les écarts constatés sont normaux si l'on tient compte du fait qu'il s'agit de substances thermostables qui brûlent difficilement.

L'étude par spectrométrie infra-rouge a porté sur des produits pulvérulents dispersés dans le bromure de potassium ou sur des films. Elle a permis de reconnaître les absorptions caractéristiques ordinairement désignées amide I ($1640-50\text{ cm}^{-1}$) et amide II ($1510-50\text{ cm}^{-1}$) ainsi que les bandes attribuées aux noyaux aromatiques (1500 et 1600 cm^{-1}). La partie du spectre comprise entre 800 et 950 cm^{-1} est utile pour distinguer les espèces substituées par des halogènes.

Les polyhydrazides obtenus par le procédé que nous avons retenu sont manifestement des produits dont la structure chimique est très régulière. En effet, les échantillons les plus polycondensés ($[\eta] = 124\text{ ml.g}^{-1}$) demeurent très solubles dans certains solvants. Parce qu'il s'agit là d'une caractéristique importante du point de vue de l'application, nous avons étudié de façon systématique comment varie la solubilité en fonction de la structure chimique du polymère examiné. La disposition d'une série complète d'échantillons qui différaient par la proportion d'unités iso et téréphtaliques nous a permis de montrer que la présence de segments méta-disubstitués accroissait généralement la solubilité dans des solvants simples comme le diméthylsulfoxyde mais que l'effet pouvait se trouver inversé dans des milieux comme le mélange de N-méthylpyrrolidone et de chlorure de lithium

dont l'action dispersante est probablement due à la formation d'un coordinat entre le cation minéral et le polymère organique. L'introduction d'atomes d'halogène sur le noyau aromatique est un élément favorable à la dissolution dans les solvants nucléophiles comme le diméthylformamide et la pyridine et il en est de même du remplacement des segments phthaliques par les motifs correspondants dérivés du diphényléther. D'une façon générale, le solvant le plus actif vis-à-vis des polyhydrazides aromatiques est le diméthylsulfoxyde. Nous avons pu l'utiliser pour effectuer la plupart de nos mesures de viscosité intrinsèque, et il nous a servi pour préparer les collodions concentrés qui nous ont permis d'obtenir des films et des fibres par évaporation. Les pellicules ainsi formées sont transparentes, incolores et elles sont douées de bonnes propriétés mécaniques.

Lorsqu'on les chauffe, les polyhydrazides aromatiques subissent, à partir de 220°C environ, une réaction de déshydratation intramoléculaire qui devient rapide entre 290 et 310°C et qui les transforme en polyoxadiazoles-(1,3,4). A l'exception des composés qui contiennent des segments oxaliques et qui se décomposent dès que la température devient supérieure à 150°C, la plupart des échantillons que nous avons préparés présentent, à quelques variantes mineures près, le même comportement. Cette évolution peut être suivie par thermogravimétrie ou en observant les changements qui se produisent dans le spectre infra-rouge d'une prise d'essai portée à une température progressivement croissante. La cyclodéshydratation s'accompagne en effet de la disparition de la bande attribuée à la vibration de valence ν_{N-H} (3250 cm^{-1}) et de profondes modifications dans la région qui correspond à l'absorption amide II. Le profil assez diffus que l'on observe initialement dans ce dernier domaine est remplacé par un maximum aigu situé à 1545 cm^{-1} et qui est dû au mouvement d'élongation des liaisons $C = N$ du cycle oxadiazole-(1,3,4). En outre, il apparaît à 970 cm^{-1} une nouvelle bande caractéristique de l'hétérocycle lui-même.

En provoquant la réaction de cyclodéshydratation sur des films, nous avons constaté qu'elle s'accompagnait toujours d'une contraction de la pellicule et d'une importante diminution de sa ténacité mécanique. Malgré leur grande stabilité thermique, il ne semble donc pas que les polyoxadiazoles obtenus de cette façon puissent constituer des matériaux d'un très grand intérêt. L'introduction préalable de segments précyclisés ne permet pas de remédier de façon très efficace à ces inconvénients. En effet, outre les difficultés que présente la synthèse des monomères spéciaux nécessaires à l'élaboration de ces polycondensats intermédiaires entre les polyhydrazides et les polyoxadiazoles, nous n'avons pas pu atteindre, avec ces nouveaux réactifs, des poids moléculaires suffisants pour obtenir des films de haute ténacité. Il faut alors considérer que la température de 250°C à laquelle se produit la cyclodéshydratation rapide des polyhydrazides correspond aux conditions limites de leur utilisation pratique. Il s'agit donc de matériaux comparables aux meilleurs des polyamides classiques mais qui sont inférieurs aux polyamides aromatiques qui ont été récemment mis sur le marché.

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) G.ROQUES et J.NEEL -
Bull.Soc.Chim.(1967),2,3377.
 - (²) J.PRESTON- Extrait du"Journal of Heterocyclic Chemistry"
(1965),2,441.
 - (³) W.W.PRITCHARD-
U.S.Patent,2,395,642(2.26.46)
assigné à DU PONT.
 - (⁴) Brevet Français 870-259 (3.6.42)
assigné à I.G.Farbenindustrie AKtiengesellschaft.
 - (⁵) O.MOLDENHAUER, H.BOCK -
U.S.Patent, 2,349,979 (5.30.44).
 - (⁶) S.B.MacFARLANE et A.L.MILLER-
U.S.Patent, 2,615,862 (10.28.52)
assigné à Celanese Corporation.
 - (⁷) P.W.MORGAN-Journal of Polym.Science,Part C,(1963),n°4.
 - (⁸) T.W.CAMPBELL,V.S.FOLDI et J.FARAGO-
J.Appl.Polymer Sci.(1959),2 ,155.
 - (⁹) A.F.FRAZER et F.T.WALLENBERGER-
Journal of Polymer Sci.(1964),A₂,1147.
(1964),A₂,1137.
 - (¹⁰) J.B.COHEN,H.S.de PENNINGTON -
J.Chem.Soc.(1918),62,113.
-

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES MONOMERES

Nous avons utilisé les acides téréphtalique, isophtalique et oxalique du commerce. Les acides téréphtaliques substitués ont été synthétisés à partir du p.xylène par une suite de réactions décrites par J.NEEL et G.ROQUES (¹).

A.1. Esters des acides téréphtaliques

3 moles d'acide dicarboxylique sont chauffés à reflux dans 1000 ml de méthanol ou d'éthanol sec en présence d'acide sulfurique pendant 4 à 24 heures. Après refroidissement de la solution, l'ester est séparé par filtration, puis recristallisé dans le méthanol ou l'éthanol.

A.2. Hydrazides des acides téréphtaliques

Un mélange de 1 mole d'ester diéthylique ou diméthylique d'un acide difonctionnel et de 4 moles d'hydrate d'hydrazine est chauffé à reflux dans 500 ml d'éthanol ou méthanol sec pendant 24 heures. Le dihydrazide solide qui précipite durant la réaction est recueilli et recristallisé dans l'eau, puis séché sous vide.

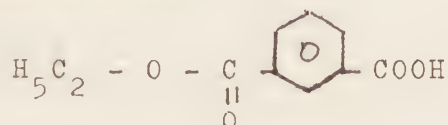
A.3. Chlorures d'acide

Un mélange de 1/4 de mole de diacide et 70 ml de SOCl_2 en présence de 5 ml de D.M.F. est chauffé à reflux jusqu'à obtention d'une solution claire. Après réaction, l'excès de SOCl_2 et de D.M.F. est éliminé par distillation et le chlorure d'acide est distillé sous pression réduite.

Le chlorure d'acide ainsi obtenu est recristallisé dans l'hexane ou le benzène.

B - Dérivés du diphényloxadiazole-(1.3.4)

B.1. Préparation de l'ester monoéthylique de l'acide isophtalique (I) (10).

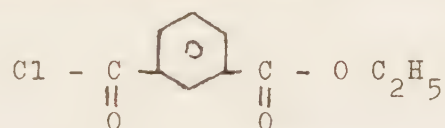


On ajoute à 11 g d'isophtalate de diéthyle dissous dans 14 ml d'éthanol, une solution de 3 g de KOH dans 3 ml d'eau et 14 ml d'éthanol; le mélange est alors chauffé au bain-marie pendant 1/2 heure.

Le milieu est ensuite dilué par un peu d'eau et l'ester diéthylique qui n'a pas réagi est extrait à l'éther. Après refroidissement, la solution est acidifiée par HCl. (I) obtenu est recristallisé dans le benzène, l'acide isophtalique ayant pu se former, étant pratiquement insoluble dans ce solvant.

F = 132°C.

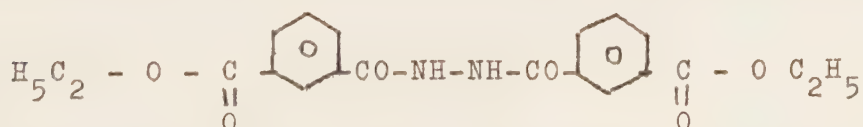
B.2. Préparation du chlorure de l'ester monoéthylique de l'acide isophtalique (II)



Un mélange de 4 g du monoester précédent (I) et 8 g de SOCl₂ est chauffé à reflux jusqu'à obtention d'une solution claire. Le chlorure de thionyle en excès est alors chassé, et le chlorure de l'ester monoéthylique (II) est distillé sous pression réduite.

Eb. = 134-134,5 °C

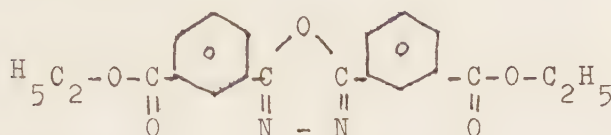
B.3. Préparation du dicarbéthoxy-3,3' dibenzoylhydrazine (III)



9 grammes de (II) sont dissous dans 10 ml de tétrahydrofurane; on ajoute 2,6 g de sulfate d'hydrazine dissous dans 100 ml d'eau. Après addition de 8 g de bicarbonate de sodium, le mélange est agité pendant une dizaine de minutes. Le dicarbéthoxy-3,3' dibenzoylhydrazine (III) formé est recristallisé dans l'éthanol.

F = 184-186°

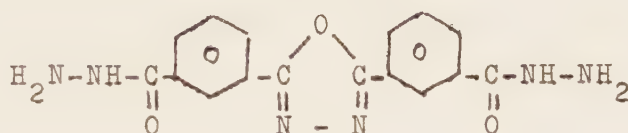
B.4. Préparation du dicarbéthoxy-3,3' diphényloxadiazole-
(1,3,4) (IV)



Un mélange de 19,2 g de (III) et de POCl_3 en excès est chauffé à reflux pendant 8 heures. Après réaction, l'excès de POCl_3 est éliminé par distillation et le résidu (IV) obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

F = 134-136°C

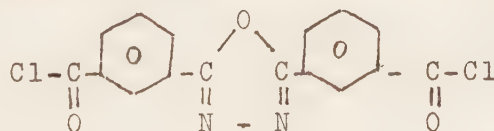
B.5. Préparation de dihydrazide (I_E)



Nous avons utilisé, comme précédemment l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le diester (IV)

F = 300°C

B.6. Préparation du dichlorure d'acide (II_E)



- On chauffe à reflux pendant une heure un mélange de 17,8 g de (IV) et de 6 g de KOH dans 100 ml d'eau. Après réaction, la solution est filtrée et acidifiée par HCl. Le diacide qui précipite est filtré, lavé à l'eau et séché.

- 12,4 g de diacide et 300 ml de SOCl_2 sont chauffés à reflux pendant 8 heures. Après élimination de l'excès de SOCl_2 , le chlorure d'acide ainsi obtenu est recristallisé dans le toluène sec.

F = 172-174°C.

Les esters, les hydrazides et les chlorures d'acide ont été caractérisés par la mesure de leur température d'ébullition, de leur température de fusion et leur analyse élémentaire. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 10.

	Agent de chloruration.	Chlorures d'acide				Diester méthylique Fusion	Code	Dihydrazides			Fusion
		Code	Ebullition	Fusion	Analyses élémentaires						
					C %			H %	N %		
Acide éréphtalique	SOCl ₂ + DMF	II B	155° sous 13 mm	80-81°	142	I _B	49,34 (49,48)	4,97 (5,15)	28,04 (28,86)	300-310°C	
Acide isophtalique	SOCl ₂ + DMF	II A	276° sous 760 mm	43°C	65	I _A	49,59 (49,48)	5,15 (5,15)	29,28 (18,86)	227°C	
Acide oxalique					50-52	I _C	20,35 (20,33)	5,25 (5,08)	47,37 (47,45)	243°C	
Dicarboxy-4,4-diphényléther					154-155	I _D	57,88 (58,74)	5,13 (4,89)	18,95 (19,58)	232-233°C	
Dicarboxy-3,3-diphényloxadiazole	SOCl ₂ + DMF	II E	C % 56,90 (55,33)	H % 3,00 (2,30)	N % 8,14 (8,06)	Cl % 19,94 (20,46)	diester éthylique 134-136	55,65 (56,80)	4,83 (4,14)	24,69 (24,85)	300°C

Tab.10- Caractérisation des chlorures d'acide et des dihydrazides.

Les valeurs indiquées en 1ère ligne sont les valeurs trouvées.

" " " en 2ème " " les valeurs théoriques.

II - REACTION DE POLYCONDENSATION EN SOLUTION A BASSE TEMPERATURE

Dans un réacteur maintenu sous une circulation d'azote sec et équipé d'un agitateur, on introduit 0,01 mole de dihydrazide d'acide dicarboxylique séché sous vide à 100°C pendant 4 heures, 5 g de chlorure de lithium anhydre et 100 ml de N.Méthylpyrrolidone préalablement séchée sur anhydride phosphorique et fraîchement distillée.

Lorsque ce mélange est devenu homogène, on place le réacteur dans un bain de glace, et on ajoute par petites portions, en 15 minutes environ, 0,01 mole de chlorure de diacide. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 12 heures et la solution devenue visqueuse est précipitée dans un grand volume d'eau.

Après avoir été isolé par filtration, le polyhydrazide est lavé plusieurs fois à l'eau bouillante, puis à l'alcool, et séché sous vide. Le rendement de l'opération est proche de 90 %. Les polymères hydrazides-oxadiazoles ont également été préparés par cette méthode.

III - EXAMENS SPECTROPHOTOMETRIQUES

Les spectres infra-rouges ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 421. Les échantillons étaient préalablement mis sous forme d'un film ou dispersés après pulvérisation dans une pastille de KBr.

Suivant le domaine de fréquence examiné, l'épaisseur ou la concentration était choisie de façon telle que les maximums que l'on se proposait de localiser correspondent à une absorption optique comprise entre 60 et 85 %.

IV - ETUDE DES SOLUBILITES

Les essais de solubilité ont été effectués sous atmosphère d'azote sur des échantillons de 100 mg dans 20 ml de solvant. L'ensemble est agité à froid pendant 4 heures, puis à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition du solvant testé, de nouveau pendant 4 heures.

V - ESSAIS DE FILAGE ET DE FILMS

1. Filage

Des essais de filage par coagulation dans l'eau ont été effectués à partir d'une solution très visqueuse de D.M.S.O. contenant 50 % de polymère. Au contact de l'eau, le fil de polymère précipite au fur et à mesure de sa sortie de la filière. Les fils ainsi obtenus sont opaques, blancs et cassants. Les propriétés mécaniques ne sont pas satisfaisantes.

Quelques échantillons de fils ont été obtenus par extrusion d'un collodion de diméthylsulfoxyde contenant 70 à 80 % de polymère, sous pression d'azote.

Le polymère est dissous à chaud dans le diméthylsulfoxyde et le collodion est filtré sous vide, puis en partie dégazé pendant 4 heures sous vide.

Le collodion est envoyé sous pression à travers une filière de 2/10 mm de diamètre. A la sortie de la filière, le fil passe à travers un four chauffé à 350°C afin d'éliminer très rapidement le solvant. Par cette technique, nous n'avons pu obtenir que quelques échantillons de fils de 5 à 6 cm de long.

Les essais de filage ont été réalisés avec une filière construite au laboratoire.

2. Films

Des films transparents et incolores de polyhydrazides sont obtenus par évaporation lente sur une plaque d'acier inoxydable soigneusement polie, d'une solution filtrée de 0,5 à 1 g de polymère dans 20 ml de diméthylsulfoxyde.

Après élimination du diméthylsulfoxyde, la plaque est refroidie et le film est décollé de son support, soit par trempage de l'ensemble dans l'eau, soit à sec à l'aide d'une lame de rasoir.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

" LA FILTRATION SUR GEL"

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer

NANCY, le 13 Mars 1969

Le DOYEN,

J.AUBRY

